

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年4月24日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/033566 A1(51) 国際特許分類:
69/48, 73/10, C08J 5/22, H01M 8/02

C08G 65/40,

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/10536

(22) 国際出願日: 2002年10月10日 (10.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-312799

2001年10月10日 (10.10.2001) JP

特願2002-182252 2002年6月21日 (21.06.2002) JP

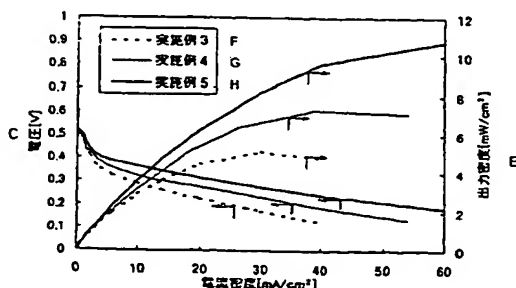
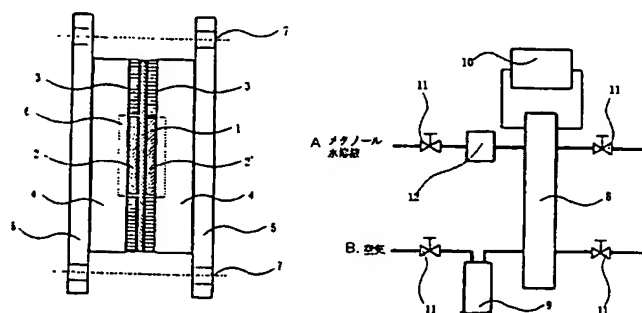
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 淳一 (ISHIKAWA, Junichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 黒木 貴志 (KUROKI, Takashi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤山 聡子 (FUJIYAMA, Satoko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 尾身 毅彦 (OMI, Takehiko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中田 智

[続葉有]

(54) Title: CROSSLINKABLE AROMATIC RESINS HAVING PROTONIC ACID GROUPS, AND ION-CONDUCTIVE POLYMER MEMBRANES, BINDERS, AND FUEL CELLS MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂、ならびにそれを用いたイオン伝導性高分子膜、結着剤および燃料電池



A... AQUEOUS METHANOL
B... AIR
C... VOLTAGE [V]
D... CURRENT DENSITY [mA/cm²]
E... POWER DENSITY [mW/cm²]
F... EXAMPLE 3
G... EXAMPLE 4
H... EXAMPLE 5

(57) Abstract: The invention relates to a crosslinkable aromatic resin which has crosslinking groups and protonic acid groups and is suitable for electrolyte membranes and binders for fuel cells; polymeric electrolyte membranes and binders for fuel cells, made by using the resin; and fuel cells made by using the membranes or the binders. The aromatic resin has crosslinking groups which are not derived from protonic acid groups and are capable of causing crosslinking without the formation of a leaving component, and exhibits excellent ionic conductivity, heat resistance, water resistance, and adhesion, and low methanol permeability. It is Preferable that the aromatic resin bears as the crosslinking groups both C₁₋₁₀ alkyl bonded directly to an aromatic ring and carbonyl or carbon-carbon double or triple bonds, while preferred examples of the crosslinkable aromatic resin include aromatic polyether, aromatic polyamide, aromatic polyimide, aromatic polyamide-imide, and aromatic polyazole, each of which has crosslinking groups described above.

[続葉有]

WO 03/033566 A1

BEST AVAILABLE COPY



之 (NAKATA,Tomoyuki) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大川 祐一 (OKAWA,Yuichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 宮崎 和久 (MIYAZAKI,Kazuhisa) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤井 重治 (FUJII,Shigeharu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 玉井 正司 (TAMAI,Shoji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 中嶋 重光 (NAKAJIMA,Shigemitsu); 〒101-0053 東京都千代田区神田美土代町11-12 ニチヨビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, IN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

燃料電池などに用いられる電解質膜および結着剤として好適な、架橋基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂、およびそれから得られる燃料電池用高分子電解質膜および結着剤、ならびにそれを用いた燃料電池を提供するものである。該プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有するものであり、優れたイオン伝導性、耐熱性、耐水性、接着性、さらには低メタノール透過性を発現する。プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基としては、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびカルボニル基である架橋基、または炭素炭素二重結合もしくは炭素炭素三重結合である架橋基が好適な態様である。これらの架橋基を有する芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールなどの芳香族樹脂が、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の好適な態様である。

明 細 書

プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂、ならびにそれを用いたイオン伝導性高分子膜、結着剤および燃料電池

5

技術分野

本発明は、水素、アルコールなどを燃料に用いる燃料電池などにおいて用いられるイオン伝導性のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂、それを用いて得られる高分子膜、結着剤および燃料電池に関する。

10

背景技術

[高分子型燃料電池]

近年、環境問題の点から新エネルギー蓄電あるいは発電素子が社会で強く求められてきている。燃料電池もその1つとして注目されており、低公害、高効率という特徴から最も期待される発電素子である。燃料電池とは、水素やメタノールなどの燃料を酸素または空気を用いて電気化学的に酸化することにより、

15

燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。

このような燃料電池は、用いる電解質の種類によってりん酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型および高分子電解質型に分類される。りん酸型燃料電池は、すでに電力用に実用化されている。しかし、りん酸型燃料電池は高温（200℃前後）で作用させる必要があり、そのため起動時間が長い、システムの小型化が困難であること、また、りん酸のイオン伝導度が低いために大きな電流を取り出せないという欠点を有していた。

20

これに対して、高分子電解質型燃料電池は操作温度が最高で約80～100℃程度である。また、用いる電解質膜を薄くすることによって燃料電池内の内部抵抗を低減できるため高電流で操作でき、そのため小型化が可能である。このような利点から高分子電解質型燃料電池の研究が盛んになってきている。

25

高分子電解質型燃料電池には、燃料として、ポンペ、配管などから供給される純水素を用いるタイプのほか、改質器によりガソリンやメタノールから水素を発生させて用いるタイプなどがある。また、燃料としてメタノール水溶液を用いて直接発電を行う直接メタノール型燃料電池（DMFC：Direct Methanol Fuel Cell）も開発されている。このDMFCは、水素を発生させるための改質器が不要なためシンプルでコンパクトなシステムが構成でき、特に携帯機器用電源として注目されている。

高分子電解質型燃料電池は、イオン伝導性を有する高分子電解質膜とこの両側に接触して配置される正極および負極から構成される。燃料の水素あるいはメタノールは負極において電気化学的に酸化されてプロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を、酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと電子が反応して水を生成する。

この高分子電解質型燃料電池に用いる正極、負極といった電極は、電気伝導性を有する導電材や、水素の酸化反応、酸素の還元反応を促進する触媒といった電極材料と、それを固定する結着剤により構成される。

[プロトン酸基含有フッ素系高分子電解質膜]

この高分子電解質型燃料電池に用いる高分子電解質膜には、燃料電池の電極反応に関与するプロトンについて高いイオン伝導性が要求される。このようなイオン伝導性高分子電解質膜材料としては、プロトン酸基含有フッ素系高分子が用いられている。

しかしながら、このプロトン酸基含有フッ素系高分子電解質膜は、高温低湿度下でイオン伝導性が極端に低下することが知られている。プロトン酸基含有フッ素系高分子電解質膜は、主鎖の疎水部と側鎖の親水部がミクロドメイン構造を形成し、その親水部が高含水時に連結することによって、水のクラスター形成によるイオン伝導経路を形成している。そのため、高温低湿度下では水の蒸発に伴い伝導経路が遮断され、イオン伝導性が急激に低下するという問題が

あった。また、この水クラスターによる伝導経路はメタノールを透過する。そのため、プロトン酸基含有フッ素系高分子電解質膜をもちいたDMFCは、メタノールのクロスオーバーによる電圧低下や発電効率の悪さが問題とされていた。さらに、このプロトン酸基含有フッ素系高分子は他のフッ素樹脂と同様に、
5 接着性が低く電極や膜との接着が困難である、非常に高価格である、廃棄時に焼却するとフッ酸ガスが発生するといった問題も有していた。

[プロトン酸基含有炭化水素系高分子電解質膜]

一方、プロトン酸基含有炭化水素系高分子を用いた非フッ素系の電解質膜開発も進められている。炭化水素系高分子電解質膜は水クラスター、イオン伝導
10 経路の形成は観察されず、電解質膜全体が均一に水和している構造にある。従って、炭化水素系高分子電解質膜は、高分子と水分子の相互作用が高く、高温低湿度下でのイオン伝導性の低下が少ないことが知られている。

しかしながら、主鎖が脂肪族鎖で形成されるプロトン酸基含有炭化水素系高分子は、耐熱性および化学的な耐久性が低く、高分子電解質型燃料電池の高分子電解質として用いた場合、電池特性が経時的に悪化するといった問題を有し
15 ていた。たとえば、スルホン化ポリスチレンはそのガラス転移温度が125℃程度であるため、発電時の発熱により膜が軟化し、変形してしまうという問題があった。また、主鎖構造が有する3級炭素がラジカルの攻撃を受けやすく、電池内で容易に α 位の水素を放出してしまうといった問題があった。

そのため、主鎖に脂肪族鎖を有さない、すなわち芳香族炭化水素系のプロトン酸基含有高分子が数多く開発されてきた (Macromol. Chem. Phys., 199, 1421-1426 (1998)、Polymer, 40, 795-799 (1999)、Polymer, 42, 3293-3296 (2001)など)。なかでも、スルホン化したポリエーテルエーテルケトンから成る膜は、耐熱性と化学的耐久性に優れ、高分子電解質として長時間の使用に耐
25 えうことが報告されている (本間格、第3回セパレーションズサイエンス&テクノロジー研究会講座講演要旨集「高分子膜燃料電池の基礎と応用」p17 (1999))。

これらプロトン酸基含有芳香族炭化水素高分子のイオン伝導性を高めるためには、プロトン酸基の導入量を増やす、すなわちイオン交換基当量を小さくすることが必要である。しかしながら、プロトン酸基の導入量を増やすと、同時に親水性が増し、吸水率が増加したり水溶性になることが知られている（特開平10-45913号公報など）。燃料電池は、燃料と酸素の反応により水を副生することから、水溶性の樹脂は燃料電池用の高分子電解質膜として用いることはできない。また、水溶性とならなくても、吸水性が高い場合には、膜の膨潤や強度の低下、吸水した水を介してのメタノールの負極から正極への透過などの問題を生じる。そのため、高いイオン伝導性を有する高分子電解質を得るためには、膜の水溶性、吸水性を低下させる必要があった。

国際公開第 00/066254 号明細書、特開昭 63-305904 号公報などには、水溶性、吸水性を有するスルホン化樹脂と、水溶性、吸水性を有さない塩基性ポリマーとを混合し、塩形成させることにより、その水溶性、吸水性を低下させる方法が示されている。しかしながら、この方法は、水溶性、吸水性を有さない塩基性ポリマーを多量に導入する必要があり、プロトン酸基含有樹脂の組成が低く、イオン伝導性が低いといった問題があった。また、塩形成は平衡反応であり、例えば、発電時に膜中を移動するプロトン酸により解離と再結合を繰り返すことから、スルホン化樹脂が徐々に溶出するといった問題を有していた。

[プロトン酸基含有架橋樹脂膜]

一方、水溶性を有さない成分を導入することなしに、水溶性を低下し、さらに、樹脂の溶出も抑制できる方法として、共有結合による架橋構造が注目されてきた。

例えば、特開昭 52-91788 号公報には、フリーデルクラフト反応により架橋したポリフェニレンオキサイド膜を、発煙硫酸を用いてスルホン化した、プロトン酸基含有架橋樹脂膜が報告されている。しかしながら、架橋樹脂膜をスルホン化する方法は、膜表面と膜内部あるいは膜の裏側で架橋密度やスルホン化度が異なる、厚膜化が困難であるといった問題を有していた。また、この方法

では、電気伝導性を有する導電材や水素の酸化反応、酸素の還元反応を促進する触媒を分散させた燃料電池電極を作成する場合、樹脂中に導電材や触媒を分散させ製膜した後にスルホン化処理を施す必要があり、導電材や触媒の変性、劣化が避けられなかった。

- 5 スルホン化した樹脂を製膜時あるいは製膜後に架橋する方法は、特開平 2-248434 号公報、特開平 4-130140 号公報などに開示されている。しかしながら、芳香環とクロロアルキル基のフリーデルクラフト反応を用いたこの架橋機構は、副生物である塩酸の脱離を伴う。そのため、副生物の除去効率の異なる膜表面と膜内部あるいは膜裏面では架橋密度が異なる、厚膜化が困難であるといった問題や、膜にボイドができる、脱離した塩酸により製造装置が腐食するといった問題を有していた。

- 他の架橋機構としては、例えば、特表 2000-501223 号公報、米国特許第 6221923 号明細書などには、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの膜中のスルホン酸同士を脱硫酸縮合させ、スルホネート結合を形成させる架橋機構が報告されている。特開昭 52-99982 号公報には、クロロスルホン化ポリジフェニルメタンからなる膜の、クロロスルホン酸の一部を熱分解して、スルホネート結合による架橋結合を生成したのち、残りのクロロスルホン酸を加水分解してスルホン酸とする方法が報告されている。国際公開第 99/61141 号明細書には、クロロスルホン化ポリエーテルエーテルケトンとジアミンを用いたスルホンアミド結合による架橋方法が報告されている。しかしながら、これらの方法も、硫酸、塩酸、塩素などの脱離を伴う架橋機構であり、膜表面と膜内部あるいは膜の裏面で架橋密度が異なる、厚膜化が困難である、膜にボイドができる、脱離した酸性ガスにより製造装置が腐食するといった問題を有していた。さらに、これらプロトン酸基を用いた架橋機構により得られる膜は、架橋密度を向上させるとプロトン酸基が減少（イオン交換基当量が増加）し、イオン伝導性が低下するといった問題があった。また、スルホンアミド結合は加水分解を受けやすいといった問題も有していた。
- 10
- 15
- 20
- 25

硫酸や塩酸などの脱離を伴わない架橋機構としては、特開平 6-93114 号公報に、クロロスルホン化ポリエーテルケトンのクロロスルホン酸基とアリルアミンを反応させて、スルホンアミド基で結合したアリル基とし、製膜後付加反応により架橋させる機構が報告されている。この機構によれば、膜厚さ方向のスルホン化度や架橋密度を均一とすることができる。しかしながら、この方法も、架橋密度を向上させるためにはプロトン酸基を減少（イオン交換基当量を増加）させる必要がある。また、架橋基を結合するスルホンアミド結合は加水分解を受けやすいといった問題も有していた。

なお、プロトン酸基を有さない架橋樹脂においては、様々な架橋機構が提唱されているが、プロトン酸基が多量に存在する条件下でも架橋反応すること、プロトン酸基とは反応しないこと、架橋により生成する基や鎖が燃料電池内で安定であることなどについてはほとんど知見がない。例えば、エポキシ樹脂やビスマレイミド樹脂の硬化システムは、エポキシやアミンがプロトン酸基と反応するためプロトン酸基が減少する、生成した鎖が加水分解あるいは電氣的分解を受けやすいなどの問題を有し、プロトン酸基含有樹脂の架橋機構として、また、燃料電池用高分子電解質膜として用いることができない。そのため、通常の架橋樹脂においては様々な架橋機構が用いられているにもかかわらず、プロトン酸基含有樹脂においては、前述のごく数種類の架橋機構が用いられるにすぎなかった。

以上のことから、燃料電池用高分子電解質膜材料として、製膜時あるいは製膜後に架橋させることができ、プロトン酸基から誘導されず、脱離成分も伴わない架橋機構を有する、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が求められていた。

[燃料電池用プロトン酸基含有結着剤]

一方、高分子電解質型燃料電池において、電極材料の固定や、電極と膜の接着に用いられる結着剤についてはほとんど報告例が無く、僅かにプロトン酸基含有フッ素系高分子が用いられているのみである。しかしながら、このプロトン酸基含有フッ素系高分子は、プロトン酸基含有フッ素系高分子からなる高分

子電解質膜には接着するものの、プロトン酸基含有芳香族炭化水素系高分子電解質膜との接着性に乏しかった。

また、結着剤は、電極材料などとの混合や、電極材料、膜との接着を行うために、溶剤溶解性あるいは熔融流動性が必要であり、既に架橋し不溶不融となった樹脂は、結着剤として用いることができなかった。

そのため、接着時あるいは接着後に架橋させることができ、架橋後には優れたイオン伝導性、耐熱性、耐水性、接着性を示す、燃料電池用イオン伝導性結着剤も求められていた。

10 発明の開示

本発明者らは、鋭意検討を進めた結果、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有する、新規なプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、架橋により、優れたイオン伝導性、耐熱性、耐水性、接着性、さらには低メタノール透過性を発現し、燃料電池用イオン伝導性高分子膜および結着剤として好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂、ならびにそれから得られるイオン伝導性が高く、耐熱性、耐水性、接着性に優れた燃料電池用イオン伝導性高分子膜、結着剤、電極および燃料電池を提供することにある。

20 本発明は、プロトン酸基を含有する架橋性芳香族樹脂において、架橋基が、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を提供する。

本発明は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の具体的な態様として、
25 該架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を提供する。

本発明は、カルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10の

アルキル基を有する前記プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂のさらに具体的な態様として、カルボニル基、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基およびプロトン酸基を有する、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールから選ばれた芳香族樹脂を提供する。

本発明は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基として、カルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有し、光、熱および／または電子線により架橋できるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を提供する。

10 本発明は、炭素炭素二重結合または三重結合を有する前記プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂のさらに具体的な他の態様として、炭素炭素二重結合または三重結合を有する、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールから選ばれる芳香族樹脂を提供する。

15 本発明は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の他の具体的な態様として、該架橋基が炭素炭素二重結合または三重結合であるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を提供する。

本発明は、前記プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂より得られる架橋物、高分子膜、結着剤を提供する。

20 本発明はまた、前記高分子膜、結着剤を用いて得られる電極、燃料電池を提供する。

本発明の更に一層具体的な態様は、後記の説明から明らかとなる。

[本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の優位性]

25 本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は以下の優位性を有する。

①主鎖構造が芳香環およびその連結基により形成され、3級炭素を含まないため、耐熱性が高く、燃料電池内でのラジカル攻撃による樹脂の変性が小さい。

また、非フッ素系であるため、高温低湿度下でのイオン伝導性の低下が少なく、接着性に優れる。

②本発明の樹脂は未架橋時には直鎖状であり、溶剤溶解性、熱可塑性に優れ、ワニスとしての取り扱い、電極材料との混合、製膜などが容易である。

- 5 ③製膜時、製膜後の熱処理、光照射などにより、脱離成分の生成なしに架橋を形成できることから、架橋反応に伴う電極材料などの変性、劣化が無く、膜厚方向での架橋密度が均一であり、厚膜化が容易で、製造装置を腐食するガスも発生しない。

- 10 ④架橋後の構造が、共有結合でありかつ加水分解を受けにくい構造であることから、燃料電池内で用いた場合の架橋結合の減少が少ない。

⑤プロトン酸基から誘導されない架橋であることから、プロトン酸基量を減少（イオン交換基当量を増大）させることなく、架橋密度を制御することができる。

- 15 ⑥架橋により、水、メタノールへの溶解性や吸水、吸メタノール性、燃料のクロスオーバーが抑制されることから、プロトン酸基の導入量を増やすことが可能となる。

[本発明の架橋物、高分子膜、結着剤の優位性]

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂より得られる架橋物、高分子膜、結着剤は以下の優位性を有する。

- 20 ①未架橋の膜、結着剤に比べ、水、メタノールへの溶解性や吸水、吸メタノール性、燃料のクロスオーバーが抑制される。

②未架橋の膜、結着剤に比べ、プロトン酸基の導入量を増やすことができることから、高いイオン伝導性を有する。

- 25 ③水クラスター、プロトン伝導経路の形成がなく、高温低湿度下でもイオン伝導性の低下が小さい。

④フッ素系樹脂に比べ、高い接着性を有し、電池の結着剤として用いた場合に膜、電極材料などの剥離による電池特性の低下が小さい。

⑤吸水、吸メタノールによる寸法変化が小さいため、燃料の組成や供給量変化時の樹脂の寸法変化に伴う剥離と、それによる電池特性の低下が小さい。

[本発明の燃料電池の優位性]

- 5 本発明の前記高分子膜、結着剤を用いて得られる燃料電池は、膜、結着剤のイオン伝導性により高い出力が得られると共に、樹脂の溶解、溶出、燃料のクロスオーバーや、電池を構成する膜、電極材料の剥離などによる出力低下が生じにくく、発電効率と信頼性に優れる。

図面の簡単な説明

- 10 第1図は、本発明の実施例で用いた燃料電池の断面構造を示す概略図である。第2図は実施例で燃料電池の評価に用いた燃料電池評価装置を示すブロックフロー図である。第3図は本発明の実施例で得られた燃料電池の特性を示すグラフである。図1～3中の符号は以下のものを示す。1 電解質膜、2、2' 触媒付き電極、3 ガasket、4 セパレーター、5 加圧板、6 ガス流路、
15 7 締め付けボルト、8 燃料電池セル、9 加湿用バブリングタンク、10 電子負荷、11 マスフローコントローラー、12 送液ポンプ

発明の実施の態様

以下、本発明を具体的に説明する。

- 20 本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、架橋基を有するプロトン酸基含有芳香族樹脂であって、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂である。

[架橋基を有するプロトン酸基含有芳香族樹脂]

- 25 本発明における架橋基を有するプロトン酸基含有芳香族樹脂としては、主鎖が脂肪族鎖を有さず、芳香環およびその連結基で構成される芳香族樹脂であって、その構成単位の一部あるいは全部がプロトン酸基を有し、かつ、主鎖、側鎖、あるいは末端に架橋基を有する樹脂が好ましい。また、本発明において、

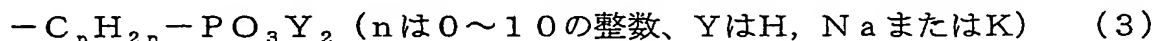
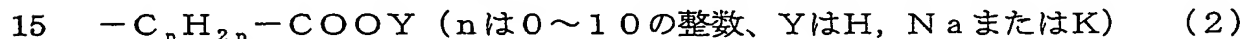
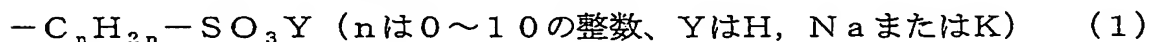
樹脂とは、1または2以上の繰り返し構造からなる単一の樹脂のみならず、繰り返し構造の異なる2種以上の樹脂を混合した樹脂組成物をも包含する。

本発明の樹脂は、直鎖状であるため、溶剤溶解性、熱可塑性に優れ、ワニスとしての取り扱い、電極材料との混合、製膜などが容易である。なお、本発明
5 の樹脂は上記特徴を損なわない程度の分岐構造を有していても良い。

本発明の樹脂は、架橋基を有し、架橋後には高い耐水性、耐メタノール性と、低い燃料透過性を示すことから、架橋機構を有さない樹脂に比べ、プロトン酸基の導入量を増やすことができる。

[プロトン酸基]

10 本発明におけるプロトン酸基とは、具体的には、下記式(1)～(3)で示されるスルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基などが挙げられる。中でも下記式(1)で示されるスルホン酸基が好ましく、下記式(1)において $n=0$ で示されるスルホン酸基が特に好ましい。



本発明のプロトン酸基含有樹脂のプロトン酸基含有量に特に制限はないが、好ましくは、イオン交換基当量にして $200 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $200 \sim 1000 \text{ g/mol}$ である。ここで、イオン交換基当量とは、
20 プロトン酸基1モル当たりの樹脂重量で定義され、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基のモル数の逆数を意味する。すなわち、イオン交換基当量が小さいほど、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基量が多いことを示す。

イオン交換基当量が小さすぎる場合には、未架橋時の樹脂の水への溶解性が著しく高く、樹脂の製造や精製（樹脂中からの無機酸や無機塩の除去）が困難
25 となる。イオン交換基当量が大きすぎる場合には、未架橋の樹脂であっても耐水、耐メタノール性が高く、架橋の必要性が低くなる。ただし、イオン交換基当量が大きすぎる場合には、イオン伝導性が低く高出力の燃料電池を得ること

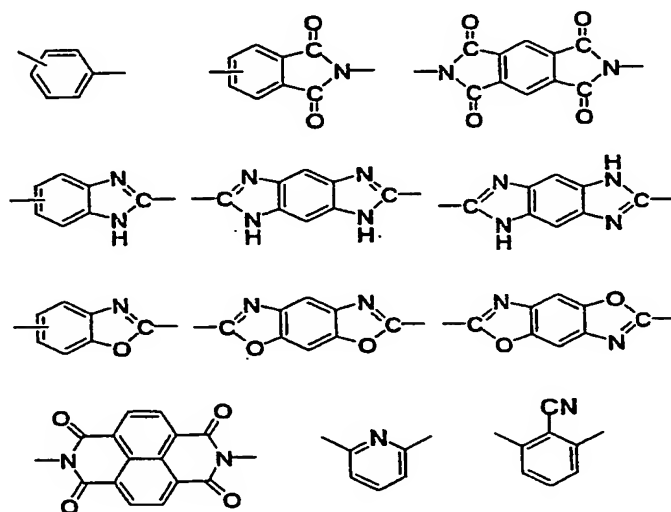
ができない。

[芳香族樹脂の具体例]

本発明において、主鎖が脂肪族鎖を有さず、芳香環およびその連結基で構成される芳香族樹脂とは、具体的には、主鎖が下記で示される構造の少なくとも

5 1種により構成される樹脂が例示される。

10



15 連結基としては、直接結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、9,9-フルオレン基などを挙げることができる。

20 また、芳香環は、その水素原子の一部あるいは全部が以下の置換基で置換されているものをも包含する。

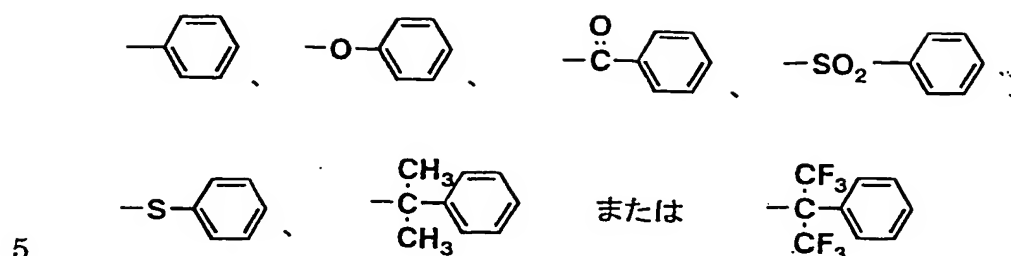
$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{Y}$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COOY}$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{PO}_3\text{Y}_2$ (以上上記プロトン酸基(1)～(3)と同じ意味を有する)

$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$

(以上、 n は0～10の整数、 Y は H 、 Na または K 、 R は H またはフェニル

25 基を表す)、

$-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 Br 、 CF_3 、



本発明の芳香族樹脂は、主鎖構造が芳香環およびその連結基により構成され、3級炭素を含まないため、耐熱性、耐ラジカル性が高い。また、芳香環や連結基が極性を有するため、フッ素系樹脂に比べ、接着性に優れる。

10 主鎖が脂肪族鎖を有する樹脂、例えばポリエチレンやポリスチレンなどのポリオレフィン、脂肪族ジアミン類を用いたナイロンや半芳香族ポリアミド、ポリエチレンオキシドなどの脂肪族ポリエーテルは、耐熱性が低く電池内で軟化し変形する、主鎖中の3級炭素が電池内でラジカルの攻撃を受けα位の水素を放出し樹脂が劣化するなどの問題を有するため好ましくない。なお、テフロン（登録商標）など、主鎖がフッ素化脂肪族鎖で構成され、3級炭素を有さない

15 樹脂は、耐ラジカル性に優れるが、主鎖が疎水性であるためにプロトン酸基と層分離しやすく、その結果、水クラスターを形成し易いため好ましくない。

本発明における芳香族樹脂とは、例えば、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾール、芳香族ポリエステル、芳香族ポリカーボネートなどが挙げられる。好ましいものとして、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールを挙げることができる。中でも、未架橋時の溶剤溶解性に優れ、製膜などの加工が容易な芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミドが好ましく、熱水、酸、アルカリ水、アルコール類などによる加水分解を受けない芳香族ポリエーテルが特に好ましい。なお、芳香族ポリ

20 エステル、芳香族ポリカーボネートなど、主鎖が熱水、酸、アルカリ水、アルコール類などによる加水分解を受けやすい樹脂の場合には、燃料電池中での使用条件下で、主鎖が徐々に分解、低分子量化することにより、強度、接着性の低

25

下や樹脂の溶出などが起こる恐れがある。

ここで、本発明における芳香族ポリエーテルとは、たとえば、ポリフェニレンオキシドなど、芳香環の連結基がエーテル基のみからなる芳香族ポリエーテルだけでなく、連結基がエーテル基とカルボニル基からなるポリエーテルケトン、連結基がエーテル基とスルホン基からなるポリエーテルスルホン、ポリスルホン、およびポリエーテルニトリル、ポリエーテルピリジンをも包含する。

[架橋基]

本発明の架橋基は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基である。ここで、本発明における架橋とは、高分子鎖同士が共有結合により結合されることを示し、解離や再結合を繰り返すイオン結合や水素結合などによる高分子鎖同士の相互作用は含まない。

本発明において、プロトン酸基から誘導されない架橋とは、高分子鎖同士を結合させるためにプロトン酸基を用いない架橋をいう。言い換えれば、架橋後に高分子鎖同士を結合する基または鎖がプロトン酸基から誘導された基または鎖ではない架橋をいう。すなわち、本発明のプロトン酸基から誘導されない架橋には、架橋反応時にプロトン酸基が化学的に反応する架橋はもちろん、事前にプロトン酸基を介して架橋基を導入し、その後に架橋する架橋も含まれない。

本発明のプロトン酸基から誘導されない架橋は、樹脂のプロトン酸基量を減少（イオン交換基当量を増大）させることなく、樹脂の架橋密度を制御することができるので好ましい。

一方、プロトン酸基から誘導される架橋は、架橋密度を増大させるためには、より多くのプロトン酸基を用いる必要があり、その結果、得られる架橋樹脂のイオン伝導性が低下するため好ましくない。プロトン酸基から誘導される架橋としては、芳香環とクロロアルキル基のフリーデルクラフト反応により高分子鎖同士を結合する架橋、スルホン酸同士の脱硫縮合により高分子鎖同士を結合する架橋、クロロスルホン酸同士を反応させて高分子鎖同士を結合する架橋、

高分子鎖のクロロスルホン酸同士をスルホンアミド基を介して結合する架橋、クロロスルホン酸基とアリルアミンとの反応により高分子の側鎖にアリル基を導入した後、アリル基同士を付加反応させて高分子鎖同士を結合する架橋などが挙げられる。

5 本発明において、脱離成分を生成しない架橋とは、脱離成分のない反応により、高分子鎖同士を結合する架橋機構を示す。ここで、脱離成分とは、例えば、フリーデルクラフト反応におけるハロゲン化炭化水素または塩、縮合反応における、水、ハロゲン化水素または塩といった、反応において生成し、樹脂鎖と結合していない副生物を示す。

10 本発明の脱離成分を生成しない架橋は、脱離成分による電極材料の変性、劣化がなく、膜厚方向での架橋密度が均一であり、厚膜化が容易で、製造装置を腐食するガスも発生しないため好ましい。

一方、脱離成分を生成する架橋は、脱離成分の除去操作が必要である、脱離成分の除去効率の異なる膜表面と膜内部あるいは膜裏面で架橋密度が異なる、

15 厚膜化が困難である、膜にボイドができる、脱離した酸性ガスにより電極材料や製造装置が腐食するなどの問題を有し、好ましくない。脱離成分を生成する架橋としては、芳香環とハロゲンのフリーデルクラフト反応によりハロゲン化水素を副生する架橋、スルホン酸同士の脱硫縮合により硫酸を副生する架橋、クロロスルホン酸同士の反応により塩素を副生する架橋、クロロスルホン酸と
20 アミンの反応により塩酸を副生する架橋などが挙げられる。

[架橋基の具体例]

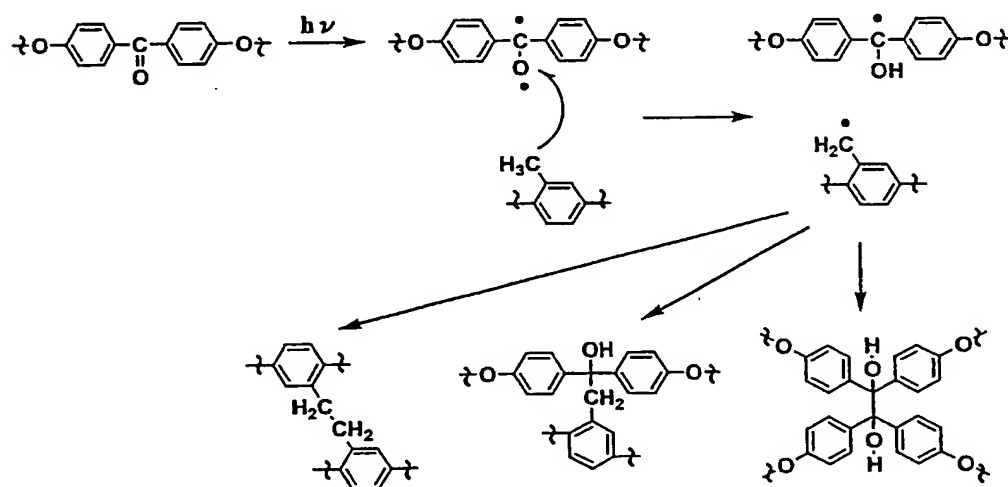
本発明における、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基の具体例としては、カルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基である架橋基、または炭素炭素二重結合または三重結合である架橋基などを挙げることができる。。

なかでも、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基である架橋基は、樹脂を構成する繰り返し単位1単位中に

プロトン酸基、カルボニル基、アルキル基をそれぞれ同時に1以上含有することができ、著しく高い架橋密度を得ることができるため、特に好ましい。また、この架橋機構は架橋により生成する結合中にラジカル攻撃を受けやすい3級炭素の α 位の水素を含まないため、特に好ましい。

- 5 [カルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基である架橋基]

本発明の架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂における架橋機構について説明する。ポリマー中のカルボニル基、および、ポリマー中の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基は次のような形で架橋反応に関与していると推定される。下記反応式はアルキル基がメチル基の場合について示した。

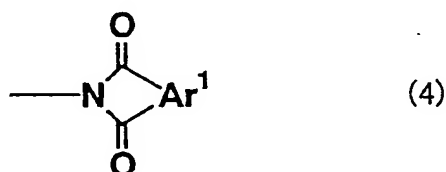


- 15 上記反応式に示すように、紫外線照射や加熱処理などによるエネルギー供給により、ベンゾフェノン上にラジカルが発生し、これがメチル基から水素を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルの二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルカップリング反応、アルコール性炭素ラジカル二量化のような反応が起こることで、ポリマー同士の架橋が起こっていると推定される。

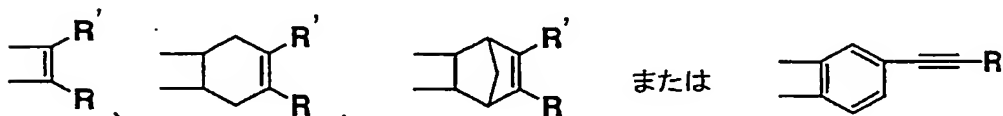
[炭素炭素二重結合または三重結合である架橋基]

- 本発明における好ましい炭素炭素二重結合または三重結合である架橋基としては、側鎖に少なくとも1つ有する $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ または $-C_mH_{2m}-C\equiv C-R$ で表される基 (m は0~10の整数、 R はHまたはフェニル基を表す)、分子末端に少なくとも1つ有する $-R^a-CH=CH-R^b$ または $-R^a-C\equiv C-R^b$ 基 (R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す)、分子末端に少なくとも1つ有する下記式(4)または(5)で表される基などを挙げることができる。

10



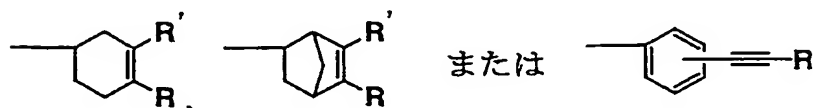
[式(4)中、 Ar^1 は、



- 15 を表し、 R 、 R' は同一でも異なってもよく、水素、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す。]



[式(5)中、 Ar^2 は、



- 20 を表し、 R 、 R' は、式(4)と同じ意味を表し、同一でも異なってもよ

い。]

炭素炭素二重結合または三重結合である架橋基の存在により、主として熱によって本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を架橋させることができ、樹脂の耐溶剤性および耐熱性を向上させることができる。

5

[プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の具体例 1]

架橋基としてカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂のより好ましい態様である。このような芳香族樹脂として、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールなどを挙げることができる。中でも、未架橋時の溶剤溶解性に優れ、製膜などの加工が容易な芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミドが好ましく、熱水、酸、アルカリ水、アルコール類などによる加水分解を受けない芳香族ポリエーテルが特に好ましい。すなわち、カルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルが特に好ましい。

15

以下にカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の具体例を示す。

なお、本発明の式において、同一の記号は同じ定義を意味するが、それぞれは同じでも異なってもよい。

20

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテル 1]

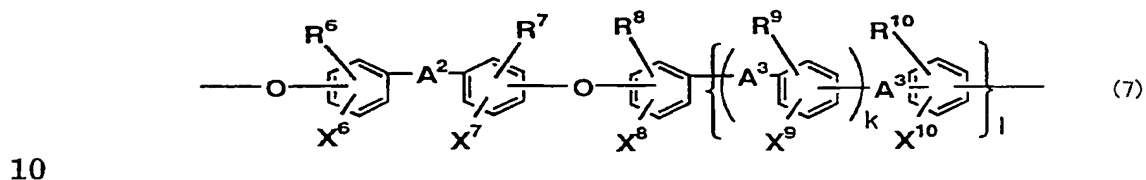
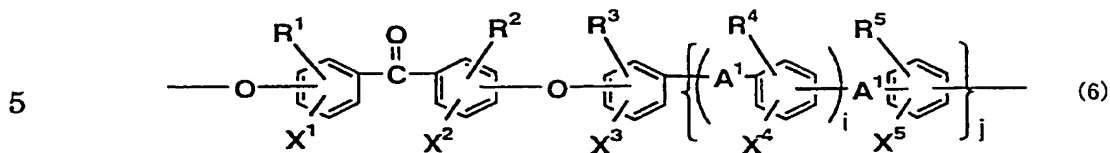
本発明における、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルの具体例としては、全繰り返し構造単位に対し、

25

下記式 (6) で表される繰り返し構造単位 10 ～ 100 モル%、および下記式 (7) で表される繰り返し構造単位 0 ～ 90 モル%を含み、

$R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は 1 ～ 10 の整数) であり、

かつ $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも 1 つがプロトン酸基である芳香族ポリエーテルケトンを挙げることができる。



式 (6) および (7) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、H または $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は 1 ~ 10 の整数)、 $X^1 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立して、H またはプロトン酸基、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、
 15 i 、 j 、 k および l は、それぞれ独立して、0 または 1 を示す。式 (6) および (7) の芳香環の水素原子は、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は 1 ~ 10 の整数)、プロトン酸基、Cl、F または CF_3 に置換されていてもよい。

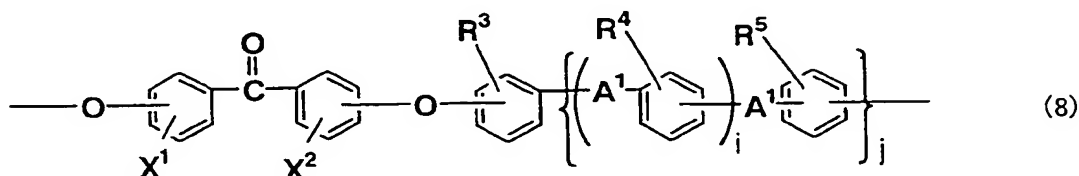
式 (6) および (7) で表される繰り返し構造単位は、それぞれアルキル基およびプロトン酸基の双方を含む単位、いずれか一方を含む単位またはその双方とも含まない単位と、任意の形をとり得る。式 (6) および (7) それぞれ
 20 が、複数の形態で存在してもよい。

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルケトンは、式 (6) で表される繰り返し構造単位 10 ~ 100 モル% および式 (7) で表される繰り返し構造単位 0 ~ 90 モル% を含んでいれば、式 (6) および (7) と異なる構造単位を含んでいてもよい。
 25

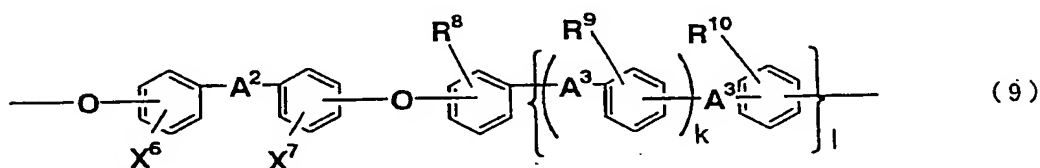
本発明のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンの中でも、下記式 (8) で表される繰り返し構造単位 10 ~ 100 モル%、および下記式 (9) で表

される繰り返し構造単位 0～90モル%を含み、 $R^3 \sim R^5$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、 X^1 、 X^2 、 X^6 および X^7 の少なくとも1つがプロトン酸基であり、かつ、 A^2 が $-SO_2-$ または $-CO-$ である芳香族ポリエーテルケトンが好ましい。

5



10



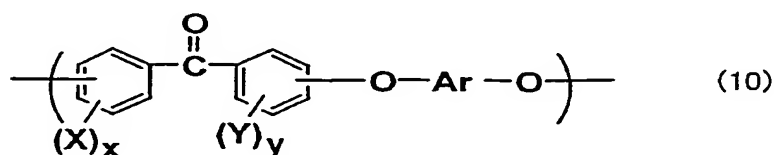
式(8)および(9)中、 $R^3 \sim R^5$ および $R^8 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、
 15 Hまたは $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、 X^1 、 X^2 、 X^6 および X^7 は、それぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、 i 、 j 、 k および l は、それぞれ独立して、0または1を示す。式(8)および(9)の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m+1}$
 20 (m は1～10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。

25

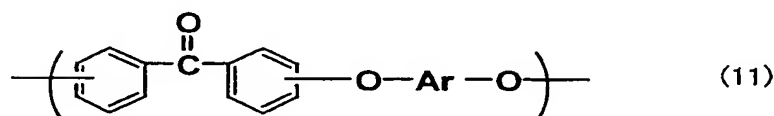
該芳香族ポリエーテルケトンのプロトン酸基は、電子吸引基である $-SO_2-$ または $-CO-$ に直接結合した芳香環に結合していることから、他の芳香環に結合したプロトン酸基に比べ、結合力が強く、分解、解離を受けにくい。なお、既存の芳香族ポリエーテルケトンを発煙硫酸などでスルホン化した場合に
 は、電子吸引基である $-SO_2-$ または $-CO-$ に直接結合していない芳香環にスルホン酸基が導入されることが知られている。

本発明のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンの中でも、下記式(10)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%、および下記式(11)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含む芳香族ポリエーテルケトンは特に好ましい。

5

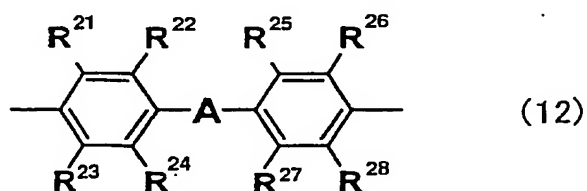


10



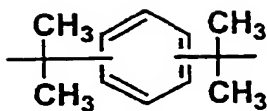
(式(10)および(11)中、Arは、下記式(12)または(13)で表される基を示し、その芳香環の水素は、アルキル基、ハロゲン化炭化水素基あるいはハロゲンで置換されていてもよく、XおよびYはそれぞれ、プロトン酸基を表し、xおよびyは0以上の整数であり、少なくともx+yは1以上である。)

15

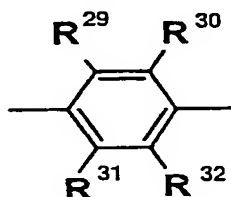


20

(式(12)中、R²¹～R²⁸はそれぞれ独立してHまたは—C_mH_{2m+1} (mは1～10の整数)を表し、少なくとも一つは—C_mH_{2m+1}を表す。Aは、単結合、—CH₂—、—C(CH₃)₂—、—O—、—S—、—SO₂—または



を表す。)



(13)

(式(13)中、 $R^{29} \sim R^{32}$ はそれぞれ独立してHまたは $-C_mH_{2m+1}$ (m は1~10の整数)を表し、少なくとも一つは $-C_mH_{2m+1}$ である。)

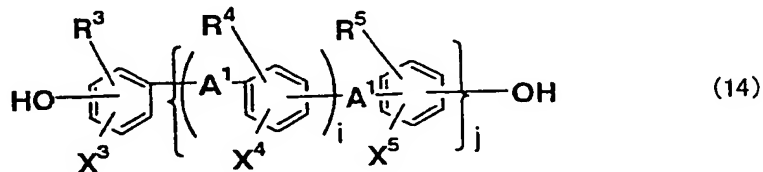
該芳香族ポリエーテルケトンはいずれの繰返し構造単位中にカルボニル基および芳香環に直接結合したアルキル基を有するため、高度に架橋することができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテル1の製造方法例]

10 式(6)で表される繰返し構造単位を含むプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルケトンは、以下の方法によって得ることができる。

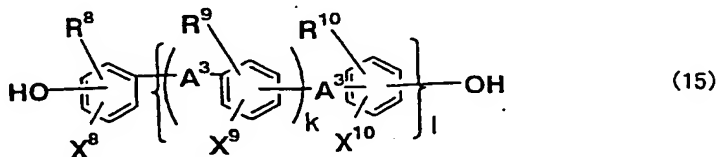
例えば、下記式(14)および(15)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記式(16)および(17)で表される芳香族ジハライド化合物とを縮合重合させることにより製造する方法を挙げることができる。

15



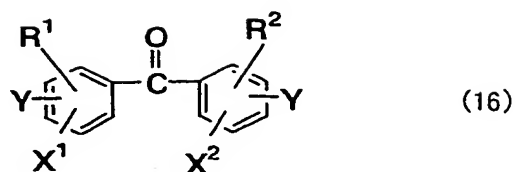
(14)

20

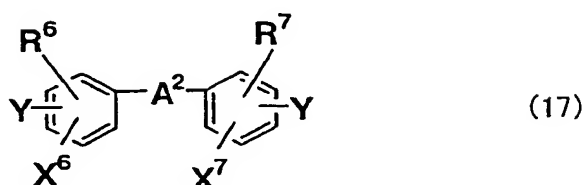


(15)

23



5



式(14)から(17)における $R^1 \sim R^{10}$ 、 $X^1 \sim X^{10}$ および $A^1 \sim A^3$ は、
 10 式(6)および(7)と同じ意味を表し、Yはハロゲンまたはニトロ基を表す。

芳香族ジヒドロキシ化合物および芳香族ジハライド化合物は、プロトン酸基
 および／またはアルキル基を含有するもの、および含有しないものを適宜の量
 で組み合わせることにより、目指すプロトン酸基及びアルキル基の量を有する
 芳香族ポリエーテルケトンを得ることができる。以下に説明する芳香族樹脂を
 15 重縮合により得る場合においても同様のことが言える。

ちなみに、式(14)から(17)で表される化合物それぞれ1モルを縮合
 重合した場合、式(6)で表される繰り返し構造単位0.5モル、式(7)で
 表される繰り返し構造単位0.5モルと、式(14)と式(17)で表される
 化合物から誘導される繰り返し構造単位0.5モル、式(15)と式(16)
 20 で表される化合物から誘導される繰り返し構造単位0.5モルの、4つの繰り
 返し構造単位を、前繰り返し構造単位に対してそれぞれ25モル%ずつ有する
 芳香族ポリエーテルケトンが得られる。

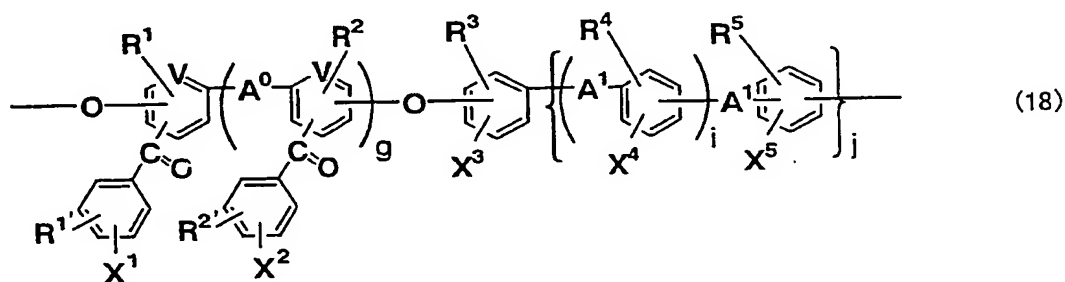
式(6)で表される繰り返し構造単位を含むプロトン酸基含有架橋性芳香族
 ポリエーテルケトンを得ることができる他の好ましい方法の一つとして、芳香
 25 族ポリエーテルケトンもしくはポリエーテルエーテルケトンなどの芳香族ポリ
 エーテルケトンに、公知のスルホン化、アルキルスルホン化などの方法により
 所望量のプロトン酸基を導入する方法を挙げることができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテル2]

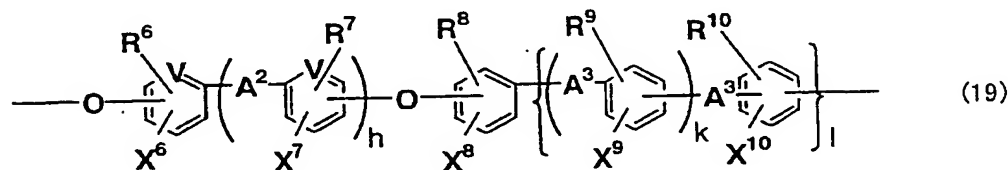
本発明における、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルの他の具体例としては、全繰返し構造単位に対し、

- 5 下記式(18)で表される繰返し構造単位 10～100モル%、
 および下記式(19)で表される繰返し構造単位 0～90モル%を含み、
 $R^1 \sim R^{10}$ および $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数) であり、かつ $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基である芳香族ポリエーテルを挙げることができる。

10



15



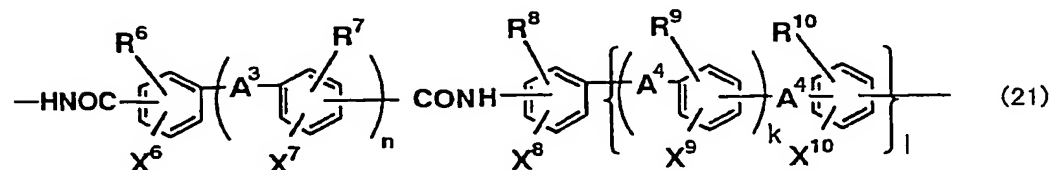
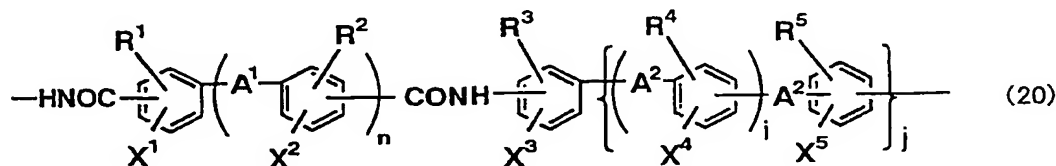
20

- 式(18)および(19)中、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ はそれぞれ独立して、Hまたは $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、 $X^1 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、 $A^0 \sim A^3$ は、それぞれ独立して、直接結合、
 25 合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ 、 V は、それぞれ独立して CH 、 N または $C-CN$ であり、
 g 、 h 、 i 、 j 、 k および l は、それぞれ独立して、0または1を示す。式(1

式(18)および(19)で表される繰り返し構造単位は、それぞれアルキル基およびプロトン酸基の双方を含む単位、いずれか一方を含む単位またはその双方とも含まない単位と、任意の形をとり得る。式(18)および(19)それぞれが、複数の形態で存在してもよい。

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルは、式（１８）で表される繰り返し構造単位 １０～１００モル％および式（１９）で表される繰り返し構造単位 ０～９０モル％を含んでいれば、式（１８）および（１９）と異なる構造単位を含んでいてもよい。

本発明における、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドとしては、下記式(20)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%、および下記式(21)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含み、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)であり、かつ $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、 A^1 または A^2 のうち少なくとも1つが $-CO-$ である芳香族ポリアミドを挙げることができる。



式(20)および(21)中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、Hまたは $-C_mH_{2m+1}$ (m は1~10の整数)、 $X^1 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ で
 5 あり、 i, j, k, l および n は、それぞれ独立して、0または1を示す。式(20)および(21)の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m+1}$ (m は1~10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。

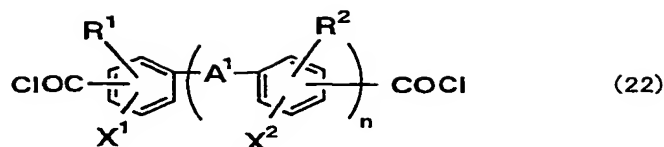
式(20)および式(21)で表される繰り返し構造単位は、それぞれアルキル基およびプロトン酸基の双方を含む単位、いずれか一方を含む単位また
 10 はその双方を含まない単位の形をとり得る。

例えば、式(20)で表される繰り返し単位が、アルキル基およびプロトン酸基の双方を含む単位であるとき、式(21)で表される繰り返し単位が、プロトン酸基を含まない繰り返し単位であって、式(20)で表される繰り返し単位と式(21)で表される繰り返し単位のモル比が20~90モル% : 80
 15 ~10モル%であるポリアミド樹脂は本発明の芳香族ポリアミドの好ましい態様である。

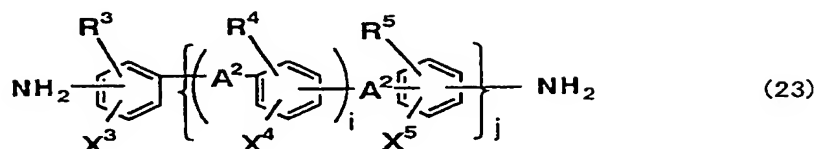
本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドは、式(20)で表される繰り返し構造単位 10~100モル%および式(21)で表される繰り返し構造単位 0~90モル%を含んでいれば、式(20)および式(21)と
 20 異なる構造単位を含んでいてもよい。

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドを得る方法としては、芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドを公知の方法で重縮合することにより得る方法を挙げることができる。

例えば、上記式(20)の繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドを得るためには、芳香族ジカルボン酸クロリドと芳香族ジアミンとして、下記式(22)の芳香族ジカルボン酸クロリドおよび下記式(23)の芳香族ジアミンなどを用いることができる。
 25



5



式(22)および(23)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$ 、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^2$ および i 、
 10 j 、 n は、上記式(20)と同じ意味を持つ。式中の芳香環の水素原子は、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。

式(20)で表される繰り返し構造単位を含むプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドを得ることができる他の好ましい方法の一つとして、芳香族ポリ
 15 アミドに、公知のスルホン化、アルキルスルホン化などの方法により所望量のプロトン酸基を導入する方法を挙げることができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリイミド 1]

本発明における、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリイミドと
 20 しては、全繰り返し構造単位に対し、

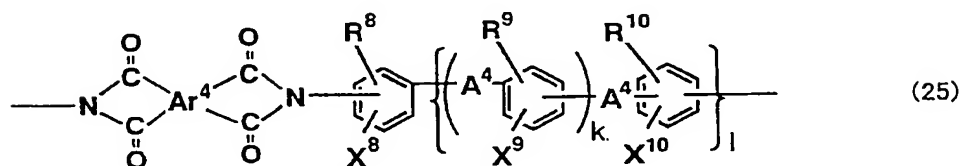
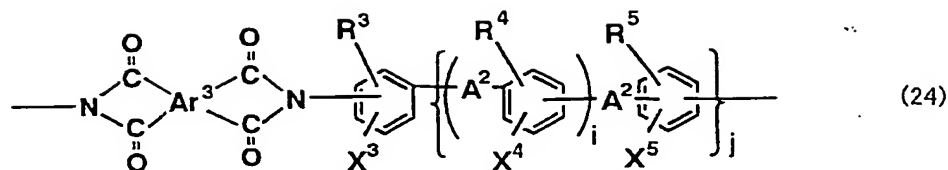
下記式(24)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%、

および下記式(25)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含み、

$\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ の少なくとも1つが $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は1～10の整数)

であり、かつ $\text{X}^3 \sim \text{X}^5$ 、 $\text{X}^8 \sim \text{X}^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、

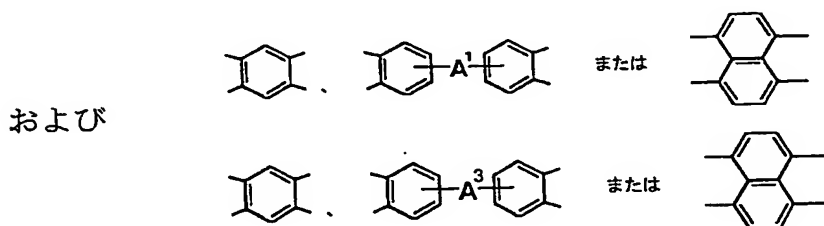
25 A^1 または A^2 のうち少なくとも1つが $-\text{CO}-$ である芳香族ポリイミドを挙げることができる。



5

10

式(24)および(25)中、 $R^3 \sim R^5$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、
 Hまたは $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は1~10の整数)、 $X^3 \sim X^5$ 、 $X^8 \sim X^{10}$ は、そ
 れぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、 A^2 および A^4 は、それぞれ独立し
 て、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、
 15 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、 i 、 j 、 k および1は、それぞれ独立して、
 0または1を示し、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ



20

を表し、 A^1 および A^3 は、それぞれ独立に、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ である。

式(24)および(25)の芳香環の水素原子は、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は1~
 25 10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。

式(24)および(25)は、種々の繰り返し単位の形をとり得ることは、
 上記式(20)および(21)について述べたとおりである。

例えば、式(24)で表される繰り返し単位が、アルキル基とプロトン酸基を有し、式(25)で表される繰り返し単位がプロトン酸基を含まない繰り返し単位であって、式(24)で表される繰り返し単位と式(25)で表される繰り返し単位のモル比が20～90モル%：80～10モル%であるポリイミ

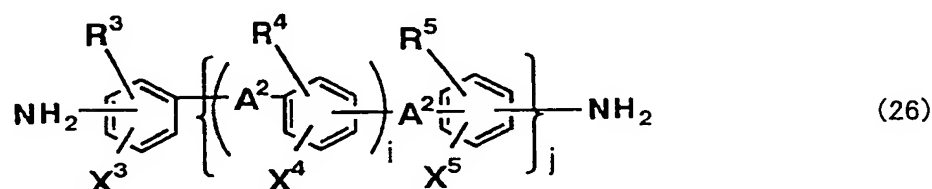
5 ド樹脂は本発明の芳香族ポリイミド樹脂の好ましい態様である。

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリイミドは、式(24)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%および式(25)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含んでいれば、式(24)および式(25)と異なる構造単位を含んでいてもよい。

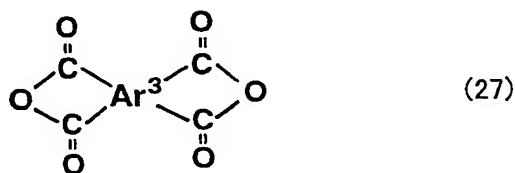
10 上記式(24)で表される繰り返し単位を含む芳香族ポリイミドを得る方法として、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中で反応させ、前駆体のポリアミド酸とした後、熱イミド化または化学イミド化することにより得る方法を挙げることができる。

芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、それぞれ下記

15 式(26)および(27)で表される化合物を挙げることができる。



20



25 式(26)および(27)中、R³～R⁵、X³～X⁵、A²およびAr³、並びにiおよびjは、上記式(24)と同じ意味を表す。式(26)および(27)の芳香環の水素原子は、-C_mH_{2m+1} (mは1～10の整数)、プロトン

酸基、C1、FまたはCF₃に置換されていてもよい。

式(24)で表される繰り返し構造単位を含むプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリイミドを得ることができる他の好ましい方法の一つとして、芳香族ポリイミドに、公知のスルホン化、アルキルスルホン化などの方法により所望量の

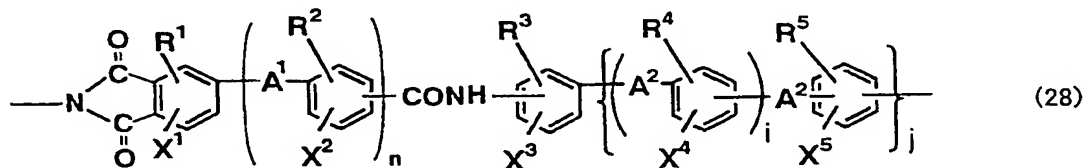
5 プロトン酸基を導入する方法を挙げることができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドイミド 1]

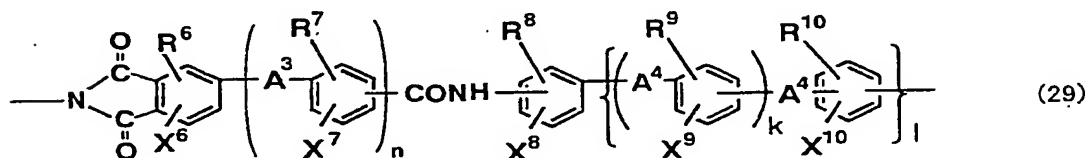
本発明における、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドイミドとしては、全繰り返し構造単位に対し、下記式(28)で表される繰り返し

10 し構造単位 10~100モル%、および下記式(29)で表される繰り返し構造単位 0~90モル%を含み、R¹~R¹⁰の少なくとも1つが-C_mH_{2m+1} (mは1~10の整数)であり、かつX¹~X¹⁰の少なくとも1つがプロトン酸基であり、A¹またはA²のうち少なくとも1つが-CO-である芳香族ポリアミドイミドを挙げることができる。

15



20



式(28)および(29)中、R¹~R¹⁰はそれぞれ独立して、Hまたは-C_mH_{2m+1} (mは1~10の整数)、X¹~X¹⁰は、それぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、A¹~A⁴は、それぞれ独立して、直接結合、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-O-、-SO₂-または-CO-

25

あり、 i 、 j 、 k 、 l および n は、それぞれ独立して、0または1を示す。

式(28)および(29)の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。

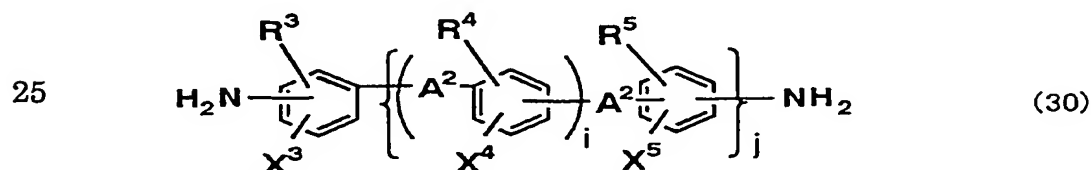
式(28)および(29)で表される繰り返し構造単位は、前記式(20)

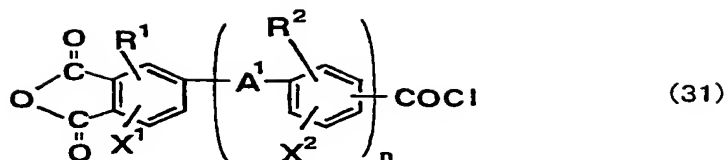
- 5 および(21)について述べたとおり種々の繰り返し単位の形をとり得る。例えば、式(28)で表される繰り返し単位がアルキル基およびプロトン酸基を有し、式(29)で表される繰り返し単位がプロトン酸基を含まない繰り返し単位であって、式(28)で表される繰り返し単位と式(29)で表される繰り返し単位のモル比が20～90モル%：80～10モル%であるポリアミドイミドは本発明の芳香族ポリアミドイミドの好ましい態様である。

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族アミドイミドは、式(28)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%および式(29)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含んでいれば、式(28)および(29)と異なる構造単位を含んでいてもよい。

- 15 前記式(28)および(29)で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドイミドは、芳香族ジアミンとトリカルボン酸無水物モノクロリドを有機溶媒中で重縮合しポリアミド酸前駆体とした後、熱イミド化または化学イミド化することにより得ることができる。

- 20 例えば式(28)で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドイミドは、下記式(30)で表される芳香族ジアミンと、下記式(31)で表されるトリカルボン酸無水物モノクロリドを公知の方法で重縮合させることにより得ることができる。





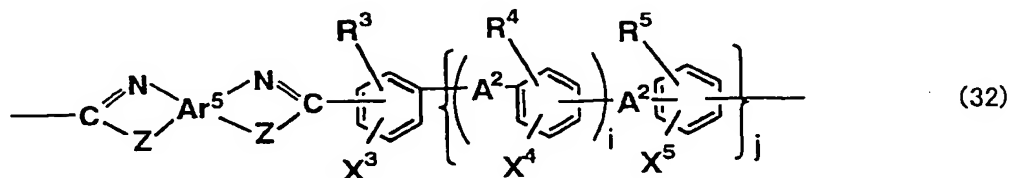
- 5 式(30)および式(31)中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $X^1 \sim X^5$ 、 $A^1 \sim A^2$ および i 、 j および n は、前記式(28)と同じ意味を表す。

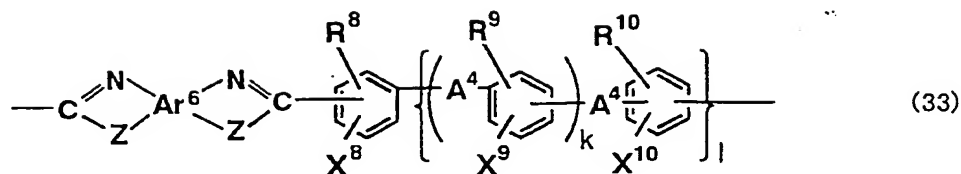
式(30)および式(31)の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。

- 10 式(28)で表される繰り返し構造単位を含むプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドイミドを得ることができる他の好ましい方法の一つとして、芳香族アミドイミドに、公知のスルホン化、アルキルスルホン化などの方法により所望量のプロトン酸基を導入する方法を挙げることができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアゾール 1]

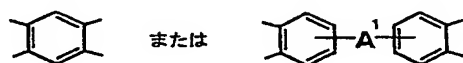
- 15 本発明における、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアゾールとしては、全繰り返し単位に対し、下記式(32)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%、および下記式(33)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含み、 $R^3 \sim R^5$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)であり、かつ $X^3 \sim X^5$ 、 $X^8 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、 A^1 または A^2 のうち少なくとも1つが $-CO-$ である芳香族ポリアゾールを挙げることができる。





5

式(32)および(33)中、 $R^3 \sim R^5$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、 H または $-C_mH_{2m+1}$ (m は1~10の整数)、 $X^3 \sim X^5$ 、 $X^8 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立して、 H またはプロトン酸基、 Z は $-NH-$ または $-O-$ を表し、 A^2 および A^4 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、 i 、 j 、 k および l は、それぞれ独立して、0または1を示し、 Ar^5 および Ar^6 は、それぞれ



15 および



を表し、 A^1 および A^3 は、それぞれ独立に、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{H}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ である。

20 式(32)および(33)の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。

本発明におけるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアゾールは、前記式（３２）および（３３）で表される－Ｚ－が、－ＮＨ－であるポリベンゾイミダゾールと、－Ｚ－が－Ｏ－であるポリベンゾオキサゾールに大別される。

25 $-Z-$ が $-NH-$ であるポリベンゾイミダゾールは、芳香族テトラアミンと芳香族ジカルボン酸エステルを公知の方法で縮合させることにより得ることができる。また、 Z が $-O-$ であるポリベンゾオキサゾールは、ジアミノジヒド

ロキシ化合物と、芳香族ジカルボン酸を、公知の方法で重縮合させることにより得ることができる。

5 プロトン酸基を有するポリベンゾイミダゾールまたはポリベンゾオキサゾールは、重縮合の際プロトン酸基を含有するモノマーを使用することによって得ることができる。また、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾイミダゾールなどの芳香族ポリアゾールに、公知のスルホン化、アルキルスルホン化などの方法により所望量のプロトン酸基を導入することにより得ることができる。

式(32)および(33)は、種々の繰り返し単位の形をとり得る。例えば、式(32)で表される繰り返し単位が、 $R^3 \sim R^5$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (mは1～10の整数)であり、かつ $X^3 \sim X^5$ の少なくとも1つがプロトン酸基である繰り返し単位であり、式(33)で表される繰り返し単位がプロトン酸基を含まない繰り返し単位であり、 A^1, A^2 の少なくとも1つが $-CO-$ であって、式(32)で表される繰り返し単位と式(33)で表される繰り返し単位のモル比が20～90モル%：80～10モル%であるポリアゾールは本発明の芳香族ポリアゾールの好ましい態様である。

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアゾールは、式(32)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%および式(33)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含んでいれば、式(32)および式(33)と異なる構造単位を含んでいてもよい。

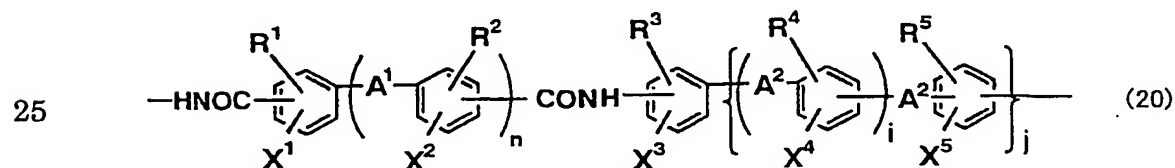
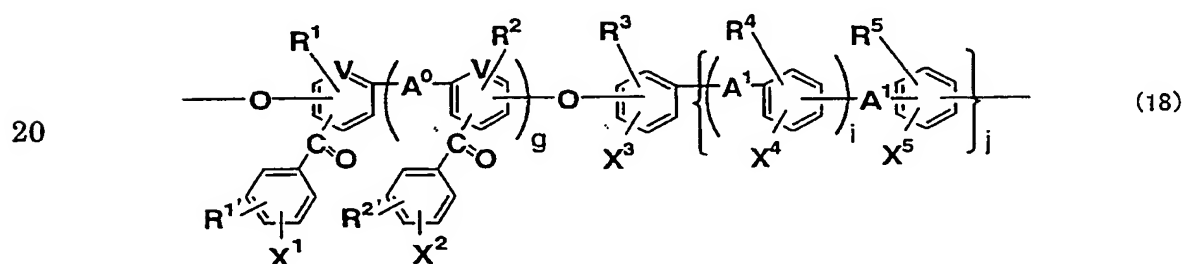
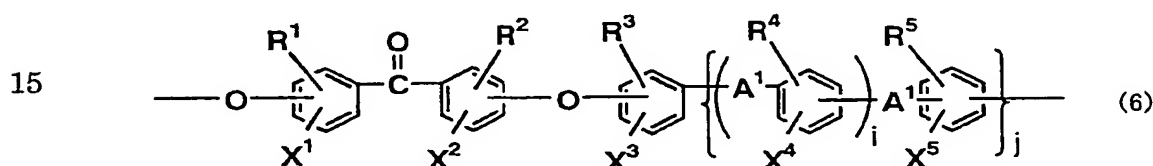
20

[プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の具体例2—カルボニル基含有樹脂とアルキル基含有樹脂からなるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂]

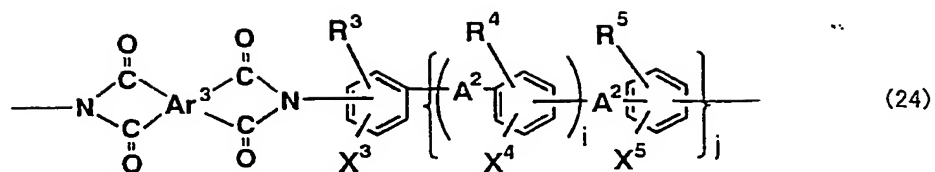
本発明における、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の他の具体例として、カルボニル基を有するカルボニル基含有樹脂、および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有するアルキル基含有樹脂からなる樹脂であって、該カルボニル基含有樹脂または該アルキル基含有樹脂の少なくとも一方が分子鎖内にプロトン酸基を有するものを挙げることができる。

25

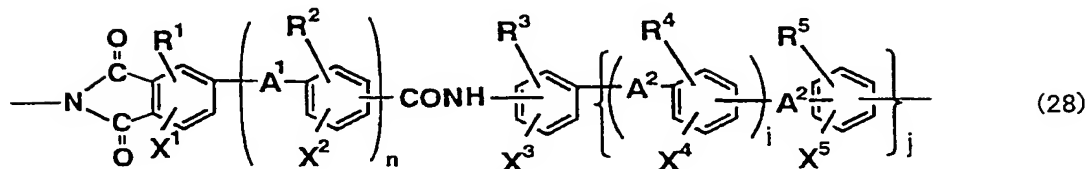
このようなプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂としては、
 全繰り返し構造単位に対し、前記した式と同じ下記式(6)、(18)、(20)、
 (24)、(28) および(32) から選ばれる少なくとも1以上に示される繰
 5 返し構造単位(ただし、式(20)、(24)、(28) および(32) におい
 ては、 A^1 または A^2 のうち少なくとも1つが $-CO-$)を10～100モル%
 含むカルボニル基含有樹脂20～80重量%、および、全繰り返し構造単位に
 対し、前記した式と同じ下記式(7)、(19)、(21)、(25)、(29) 及び
 (33) から選ばれる少なくとも1以上に示される繰り返し構造単位(ただし、
 $R^6 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数))を10
 10 ～100モル%含むアルキル基含有樹脂20～80重量%を含んでなり、
 かつ $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であるプロトン酸基含有架橋
 性芳香族樹脂を挙げることができる。



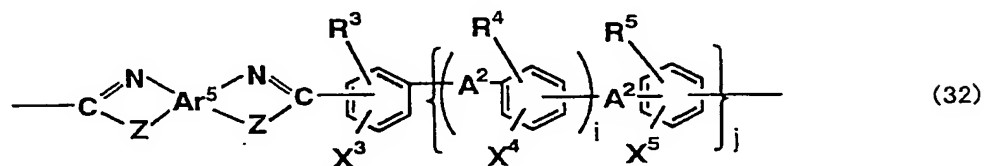
36



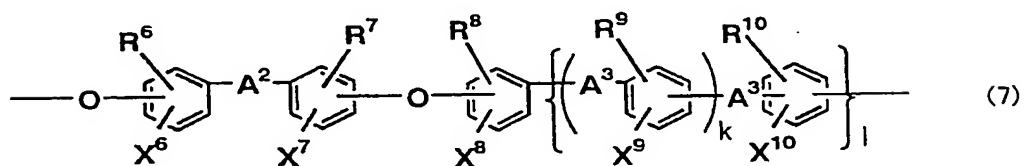
5



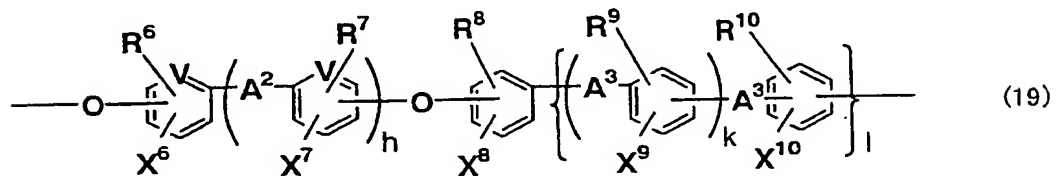
10



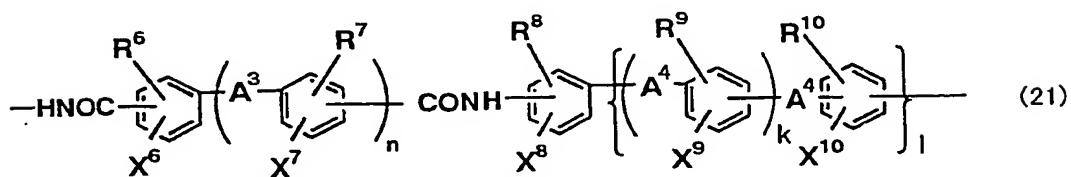
15

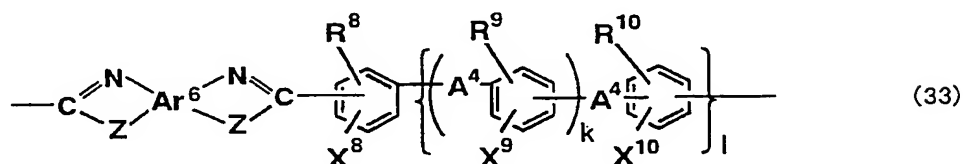
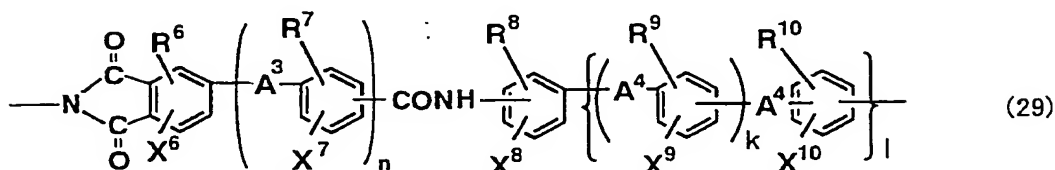
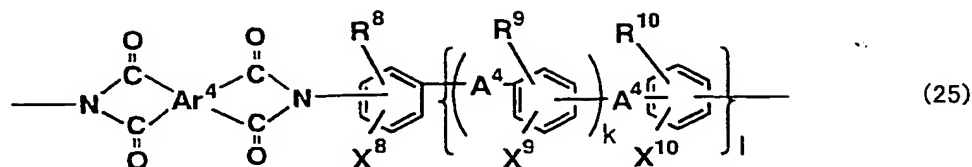


20



25





これら式 (6)、(7)、(18)、(19)、(20)、(21)、(24)、(25)、
 (28)、(29)、(32) および (33) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、
 H または $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は 1 ~ 10 の整数)、 $X^1 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立
 して、H またはプロトン酸基、Z は $-\text{NH}-$ または $-\text{O}-$ を表し、 $A^0 \sim A^4$
 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ 、V は、それぞれ独立して C
 H、N または $\text{C}-\text{CN}$ であり、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^6$ は前記と同じ意味を表し、 g 、
 h 、 i 、 j 、 k 、 l および n は、それぞれ独立して、0 または 1 を示す。これ
 らの式の芳香環の水素原子は、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は 1 ~ 10 の整数)、プロト
 ン酸基、Cl、F または CF_3 に置換されていてもよい。

上記カルボニル基含有樹脂は、式 (6)、(18)、(20)、(24)、(28)
 または (32) で示されるカルボニル基を含有する繰り返し単位を 10 ~ 10
 0 モル% 含むが、カルボニル基を含有しない繰り返し単位を 0 ~ 90 モル% 含
 むことができる。

上記アルキル基含有樹脂は、式(7)、(19)、(21)、(25)、(29)または(33)で示されたアルキル基を含有する繰返し単位を10～100モル%含むが、アルキル基を含有しない繰返し単位を0～90モル%含むことができる。

- 5 カルボニル基含有樹脂とアルキル基含有樹脂は、そのいずれかがプロトン酸基を有していればよいので、上記記載に基づいて適宜選択し、使用することができる。

- 10 中でも、式(6)に示される繰返し構造単位を10～100モル%を含むカルボニル基含有樹脂20～80重量%、および、全繰返し構造単位に対し、式(7)に示される繰返し構造単位を10～100モル%を含むアルキル基含有樹脂20～80重量%を含んでなり、 $R^6 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)であり、かつ $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルケトンが特に好ましい。このカルボニル基含有樹脂とアルキル基含有樹脂は相溶性に優れるため、相分離のない均質な樹脂を得ることができる。
- 15

本発明のカルボニル基含有樹脂とアルキル基含有樹脂からなるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、カルボニル基含有樹脂20～80重量%およびアルキル基含有樹脂20～80重量%を含んでいれば、カルボニル基もアルキル基も含有しない樹脂を含んでいてもよい。

20

[プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の具体例3]

- 架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の好ましい態様である。このような芳香族樹脂として、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールなどを挙げることができる。中でも、未架橋時の溶剤溶解性に優れ、製膜などの加工が容易な芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミドが好ましく、熱水、
- 25

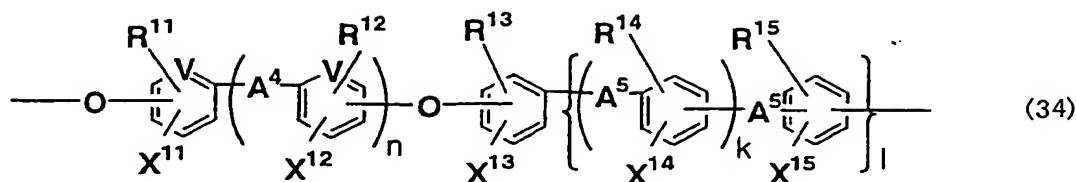
酸、アルカリ水、アルコール類などによる加水分解を受けない芳香族ポリエーテルが特に好ましい。すなわち、炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルが特に好ましい。

- 本発明において、架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂としては、架橋基である炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を、側鎖に有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂と、分子末端に有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂に大別することができ、なかでも、架橋基を側鎖に有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が特に好ましい。架橋基を側鎖に有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、最大ですべての繰返し構造単位中に架橋基を有することができるため、高度に架橋することができる。一方、架橋基を分子末端に有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、その分子量を下げ、末端基量を増やすことにより、架橋度を制御することができる。ただし、分子量が著しく低い場合には、未架橋時の機械強度が低下するため、未架橋の膜を得ることが難しい場合がある。
- 以下に炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の具体例を示す。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテル 3]

- 本発明の架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルの例として、下記のように重合体側鎖に該架橋基を有する芳香族ポリエーテルを挙げることができる。

- 全繰返し構造単位に対し、式(34)に示される繰返し構造単位20～100モル%を含み、 $R^{11} \sim R^{15}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ または $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ (m は0～10の整数、 R はHまたはフェニル基)であり、かつ $X^{11} \sim X^{15}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテル。



5

[式中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して、 H 、 $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ または $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ (m は0～10の整数、 R は H またはフェニル基)を表し、 $X^{11} \sim X^{15}$ は、それぞれ独立して、 H またはプロトン酸基、 V は CH 、 $C-CN$ または N を表し、 A^4 および A^5 は、それぞれ独立して、
 10 直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 k 、 l 、 n は、それぞれ独立して、0または1をす。式(34)中の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ 、 $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ (m は0～10の整数、 R は H またはフェニル基)、プロトン酸基、 Cl 、 F または CF_3 に置換されていてもよい。]

15 本発明の芳香族ポリエーテルとして好ましい樹脂は、 A^4 が $-CO-$ であるポリエーテルケトンまたはポリエーテルエーテルケトン、 A^4 が $-SO_2-$ であるポリエーテルスルホンまたはポリスルホン、 A^4 が $-O-$ であるポリフェニレンオキシドなどである。

芳香族ポリエーテルは、繰り返し構造単位を構成するモノマーを重縮合させて得ることができる。例えば、芳香族ポリエーテルは、芳香族ジヒドロキシ化合物と、芳香族ジハライド化合物とを重縮合させることにより得ることができる。その際上記した $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ または $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ 基を側鎖に有する化合物を使用することにより、 $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ または $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ 基を側鎖に有する芳香族ポリエーテルを得る
 25 ことができる。

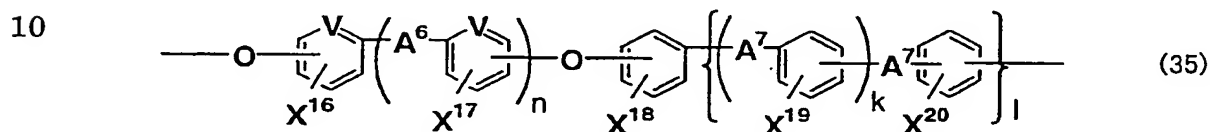
[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテル 4]

本発明の架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプ

ロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルの他の例として、下記のように分子末端に該架橋基を有する芳香族ポリエーテルを挙げることができる。

全繰返し構造単位に対し、式(35)に示される繰返し構造単位20～100モル%を含み、

- 5 $X^{16} \sim X^{20}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、かつその分子末端が $-R^a-CH=CH-R^b$ または $-R^a-C \equiv C-R^b$ (R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す)であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテル。



- 15 [式中、 $X^{16} \sim X^{20}$ はそれぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、VはCH、C-CNまたはNを表し、 A^6 および A^7 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、k, l, nは、それぞれ独立して、0または1を示す。式(35)の芳香環の水素原子は、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。]

- 20 芳香族ポリエーテルは、繰返し構造単位を構成するモノマーを重縮合させて得ることができる。例えば、芳香族ポリエーテルは、芳香族ジヒドロキシ化合物と、芳香族ジハライド化合物とを重縮合させることにより得ることができる。その際、 $Q-R^a-CH=CH-R^b$ または $Q-R^a-C \equiv C-R^b$ (Qは、OH、ハロゲン、ニトロ基など重縮合モノマーと反応し得る基、 R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す)を、末端封止剤として存在させる
- 25 ことにより、 $-R^a-CH=CH-R^b$ または $-R^a-C \equiv C-R^b$ 基を分子末端に有する芳香族ポリエーテルを得ることができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミド 2]

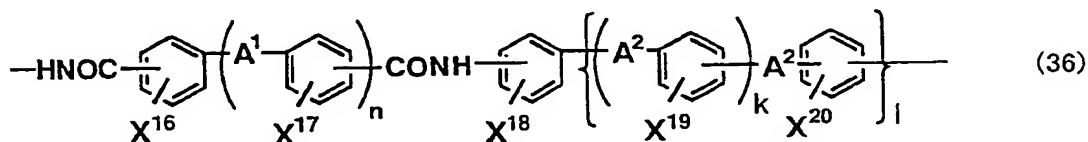
本発明の架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドの例として、下記のように分子末端に該架橋基を有する芳香族ポリアミドを挙げることができる。

- 5 全繰り返し構造単位に対し、式(36)に示される繰り返し構造単位20～100モル%を含み、

$X^{16} \sim X^{20}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、かつその分子末端が $-R^a-CH=CH-R^b$ 、 $-R^a-C \equiv C-R^b$ (以上 R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す)、または下記式(5)



で示される基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミド。

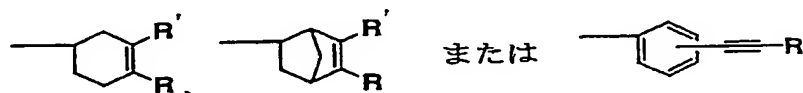


15

[式(36)中、 $X^{16} \sim X^{20}$ はそれぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基を表し、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 k 、 l 、 n は、それぞれ独立して、0または1を示し、式(36)の芳香環の水素

- 20 原子は、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。]

[式(5)中、 Ar^2 は、

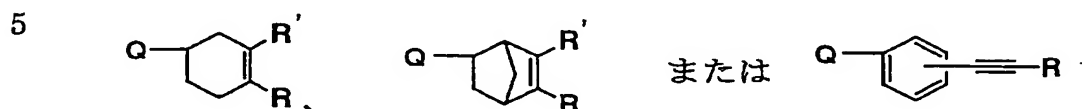


を表し、 R 、 R' は同一でも異なってもよく、水素、メチル基、エチル基

- 25 またはフェニル基を表す。]

芳香族ポリアミドは、芳香族ジアミノ化合物と、芳香族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸クロリドとを重縮合させることにより得ることができる。

その際、 $Q-R^a-CH=CH-R^b$ 、 $Q-R^a-C\equiv C-R^b$ 、



で示される化合物（Qは、NH、カルボン酸、カルボン酸クロリドなど重縮合モノマーと反応し得る基、 R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基、

10 R 、 R' は、水素、メチル基、エチル基またはフェニル基を示す）を、末端封止剤として存在させることにより、分子末端に前記架橋基を有する芳香族ポリアミドを得ることができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリイミド 2]

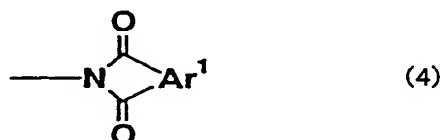
本発明の架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプ

15 ロトン酸基含有架橋性芳香族ポリイミドの例として、下記のように分子末端に該架橋基を有する芳香族ポリイミドを挙げることができる。

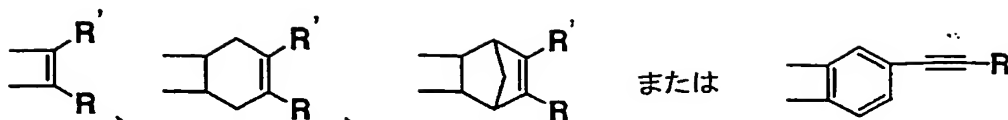
全繰り返し構造単位に対し、式（37）に示される繰り返し構造単位20～100モル%を含み、

$X^{16} \sim X^{18}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、かつその分子末端が一

20 $R^a-CH=CH-R^b$ 、 $-R^a-C\equiv C-R^b$ （ R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す）または下記式（4）で示される基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリイミド。

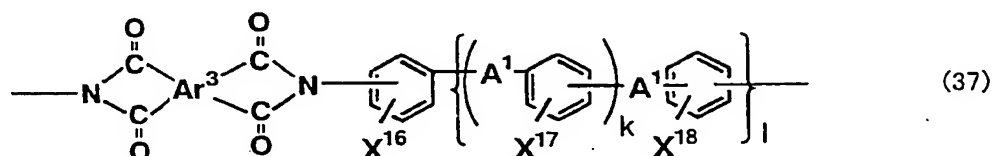


[式（4）中、 Ar^1 は、



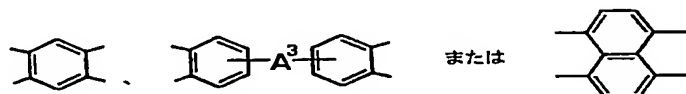
を表し、R、R' は同一でも異なってもよく、水素、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す。]

5



(37)

[式中、 $X^{16} \sim X^{18}$ はそれぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基を表し、 A^1 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、k, lは、それぞれ独立して、0または1を示し、 Ar^3 は、

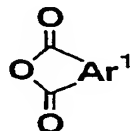


15 を表し、 A^3 は、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表す。式(37)の芳香環の水素原子は、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。]

芳香族ポリイミドは、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中で反応させ、前駆体のポリアミド酸とした後、熱イミド化または化学イミド化することにより得ることができる。その際、 $\text{Q}-\text{R}^a-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^b$ 、 $\text{Q}-\text{R}^a-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^b$ (Qは、 NH_2 、カルボン酸、カルボン酸クロリドなどモノマーと反応し得る基、 R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す)、または、下記式(38)で表されるジカルボン酸無水物を、

20

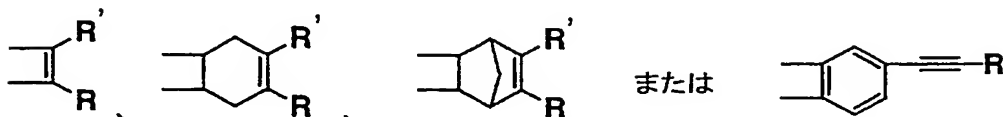
末端封止剤として存在させることにより、分子末端に前記架橋基を有する芳香族ポリイミドを得ることができる。



(38)

5

[式(38)中、 Ar^1 は、



を表し、 R 、 R' は同一でも異なってもよく、水素、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す。]

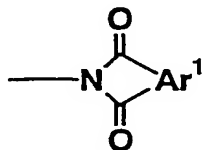
[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドイミド 2]

- 10 本発明の架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドイミドの例として、下記のように分子末端に該架橋基を有する芳香族ポリアミドイミドを挙げることができる。

全繰り返し構造単位に対し、式(39)に示される繰り返し構造単位20～100モル%を含み、

- 15 $X^{16} \sim X^{19}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、かつその分子末端が $-R^a-CH=CH-R^b$ 、 $-R^a-C \equiv C-R^b$ (R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す)、式(4)または式(5)で表される基であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアミドイミド。

20

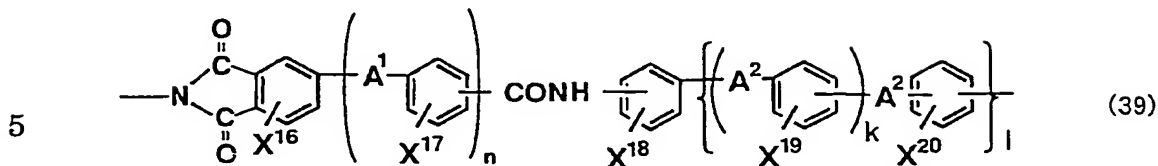


(4)

[式(4)中、 Ar^1 は、前記と同じ意味を表す。]

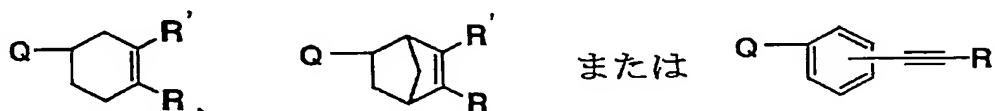


[式(5)中、 Ar^2 は、前記と同じ意味を表す。]



[式中、 $\text{X}^{16} \sim \text{X}^{20}$ はそれぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基を表し、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、 k 、 l 、 n は、
10 それぞれ独立して、0または1を示し、式(39)の芳香環の水素原子は、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。]

芳香族ポリアミドイミドは、芳香族ジアミンと、芳香族トリカルボン酸モノクロリドとを有機溶媒中で反応させ、前駆体のポリアミド酸とした後、熱イミド化または化学イミド化することにより得ることができる。その際、 $\text{Q}-\text{R}^a$
15 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^b$ 、 $\text{Q}-\text{R}^a-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^b$ 、



で示される化合物(Qは、 NH_2 、カルボン酸、カルボン酸クロリドなど重縮
20 合モノマーと反応し得る基、 R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基、 R 、 R' は、水素、メチル基、エチル基またはフェニル基を示す)、または、下記式(38)で表されるジカルボン酸無水物を末端封止剤として存在させることにより、分子末端に前記架橋基を有する芳香族ポリアミドイミドを得ることができる。

25



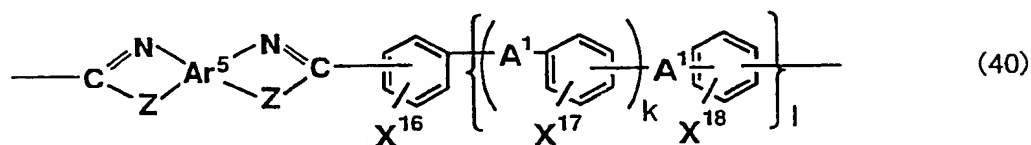
[式(38)中、 Ar^1 は、前記と同じ意味を表す。]

[プロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアゾール 2]

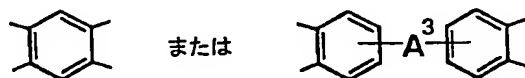
本発明の架橋基として炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアゾールの例として、下記のように分子末端に該架橋基を有する芳香族ポリアゾールを挙げることができる。

全繰り返し構造単位に対し、式(40)に示される繰り返し構造単位20～100モル%を含み、

$X^{16} \sim X^{18}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、かつその分子末端が $R^a-CH=CH-R^b$ または $R^a-C \equiv C-R^b$ (R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基を示す)であるプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリアゾール。



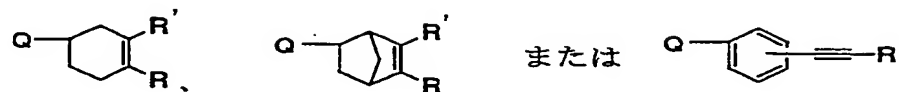
[式中、 $X^{16} \sim X^{18}$ はそれぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、Zは $-NH-$ または $-O-$ を表し、 Ar^5 は、



を表し、 A^1 および A^3 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 k 、 l は、それぞれ独立して、0または1を示し、式(40)の芳香環の水素原子は、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。]

$-Z-$ が $-NH-$ であるポリベンゾイミダゾールは、芳香族テトラアミンと芳香族ジカルボン酸エステルを公知の方法で反応させることにより得ることができる。また、Zが $-O-$ であるポリベンゾオキサゾールは、ジアミノジヒドロキシ化合物と、芳香族ジカルボン酸を、公知の方法で反応させることによ

り得ることができる。その際、 $Q-R^a-CH=CH-R^b$ 、 $Q-R^a-C\equiv C-R^b$ 、



で示される化合物（Qは、NH、カルボン酸、カルボン酸クロリド、カルボン酸エステルなど重縮合モノマーと反応し得る基、 R^a はフェニレン基、 R^b はHまたはフェニル基、R、 R' は、水素、メチル基、エチル基またはフェニル基を示す）を末端封止剤として存在させることにより、分子末端に前記架橋基を有する芳香族ポリアゾールを得ることができる。

[芳香族樹脂の製造方法の例]

本発明の芳香族樹脂を製造する方法の一例としては、前記したようなモノマー、末端封止剤を重縮合させる方法が挙げられる。ここで、重縮合の条件としては、従来公知の方法に基づいて適宜選択することができる。これらの条件の選択にあたっては、例えば、「新高分子実験学3 高分子の合成・反応（2）」155～175頁〔共立出版（1996年）〕、「実験化学講座28 高分子化学」326～332頁〔丸善株式会社（1992年）〕、「新実験化学講座19 高分子化学（I）」137～138頁〔丸善株式会社（1978年）〕などに記載の方法を参照することができる。

得られた芳香族樹脂は、水、塩酸水、有機溶剤などを用いて精製することにより、未反応モノマー、オリゴマー、酸や塩を除去することができる。

[モノマー類の具体例]

前記した本発明のプロトン髪俺酸基芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできるモノマー類および末端封止剤の具体例を以下に示す。

[芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例]

前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を 縮合により製造する際に

使用することのできる芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例を示す。

- 芳香族ジヒドロキシ化合物として、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、 α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 4 - ジメチルベンゼン、 α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、 α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3 - ジイソプロピルベンゼン、1, 4 - ビス (4 - ヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、3, 3 - ジフルオロ - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレンなどを挙げるができる。
- 15 アルキル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物として、2 - メチルハイドロキノン、2 - エチルハイドロキノン、2 - イソプロピルハイドロキノン、2 - オクチルハイドロキノン、2, 3 - ジメチルハイドロキノン、2, 3 - ジエチルハイドロキノン、2, 5 - ジメチルハイドロキノン、2, 5 - ジエチルハイドロキノン、2, 5 - ジイソプロピルハイドロキノン、2, 6 - ジメチルハイドロキノン、2, 3, 5 - トリメチルハイドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラメチルハイドロキノン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジ
- 25

メチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-
テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-
ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-
テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス
5 (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-エチ
ル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-
4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 α , α' -ビス (3-メチル-4-ヒド
ロキシフェニル) -1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス (3,
5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -1, 4-ジイソプロピルベンゼン、
10 α , α' -ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -1, 3-ジイソプ
ロピルベンゼン、 α , α' -ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニ
ル) -1, 3-ジイソプロピルベンゼン、9, 9-ビス (3-メチル-4-ヒ
ドロキシフェニル) フルオレンなどを挙げるができる。

架橋基含有芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2-アリルヒドロキノン、
15 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルビフェニル、ビス (4-ヒドロ
キシ-3-アリルフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-ア
リルフェニル) プロパンなどを挙げるができる。

プロトン酸基含有ジヒドロキシ化合物としては、前記芳香族ジヒドロキシ化
合物およびアルキル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキ
20 ルスルホン化物などを挙げるができる。なお、スルホン化物およびアルキ
ルスルホン化物はNa、Kなどのアルカリ金属の塩も含む。スルホン化物は芳
香族ジヒドロキシ化合物を、濃硫酸などの公知のスルホン化剤でスルホン化す
る (Macromol. Rapid. Commun., 19, 135(1998))、などの方法により得るこ
とができる。アルキルスルホン化物は芳香族ジヒドロキシ化合物を、ホルムア
25 ルデヒドおよび亜硫酸と反応させる (J. Amer. Chem. Soc., 92, 861(1970))、
などの方法により得ることができる。

プロトン酸基含有芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前記の芳香族ジヒド

ロキシ化合物のスルホン化物およびアルキルスルホン化物のほかに、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、5, 5'-メチレンジサリチル酸、5, 5'-チオジサリチル酸などのカルボン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびそのアルカリ金属塩や2, 5-ジヒドロキシフェニルホスホン酸などのリン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびそのアルカリ金属塩も挙げられる。

[芳香族ジハライド化合物の具体例]

前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできる芳香族ジハライド化合物の具体例を示す。

- 10 芳香族ジハライド化合物として、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、1, 4-ジフルオロベンゼン、1, 3-ジフルオロベンゼン、4, 4'-ジフルオロビフェニル、3, 3'-ジブ
15 ロモ-4, 4'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジフルオロジフェニルメタン、4, 4'-ジクロロジフェニルメタン、4, 4'-ジフルオロジフェニルエーテル、2, 2-ビス(4-フルオロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-クロロフェニル)プロパン、 α , α' -ビス(4-フルオロフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジフルオロベンゾフェノン、2,
20 5-ジクロロ-4-ピリジルフェニルケトン、2, 5-ジフルオロベンゾニトリルなどを挙げることもできる。

- アルキル基含有芳香族ジハライド化合物として、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジフルオ
25 ロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-5, 5'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジメ

チルー 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、2, 5-ジフルオロトルエン、2, 5-ジフルオロエチルベンゼン、2, 5-ジフルオロ-p-キシレンなどを挙げる事ができる。

- 5 プロトン酸基含有ジヒドロキシ化合物としては、前記芳香族ジヒドロキシ化合物およびアルキル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキルスルホン化物などを挙げる事ができる。スルホン酸基含有芳香族ジハライド化合物は前記芳香族ジハライド化合物またはアルキル基含有ジハライド化合物を、発煙硫酸などの公知のスルホン化剤でスルホン化 (Macromol. Chem. Phys., 199, 1421(1998)) する、などの方法により得ることができる。なお、
- 10 スルホン化物およびアルキルスルホン化物はNa、Kなどのアルカリ金属の塩も含む。

- 15 プロトン酸基含有芳香族ジハライド化合物としては、前記の芳香族ジハライド化合物のスルホン化物およびアルキルスルホン化物のほかに、2, 5-ジクロロ安息香酸、2, 5-ジフルオロ安息香酸、5, 5'-カルボニルビス (2-フルオロ安息香酸)、5, 5'-スルホニルビス (2-フルオロ安息香酸) などのカルボン酸基を有する芳香族ジハライド化合物およびそのアルカリ金属塩や2, 5-ジクロロフェニルホスホン酸、5, 5'-カルボニルビス (2-フルオロベンゼンホスホン酸) などのリン酸基を有する芳香族ジハライド化合物およびそのアルカリ金属塩も挙げられる。

20 [芳香族ジアミン化合物の具体例]

- 前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできる芳香族ジアミンの具体例としては、1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニル
- 25 プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ジアミノベンゾフェ

ノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 5'-ジアミノベンゾフェノン、2-メチル-1, 4'-ジアミノベンゼン、2, 5'-ジメチル-1, 4'-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどが挙げられる。

- 10 プロトン酸基含有芳香族ジアミンとしては、前記芳香族ジアミンのスルホン化物、アルキルスルホン化物などを挙げることができる。なお、スルホン化物およびアルキルスルホン化物はNa、Kなどのアルカリ金属の塩も含む。スルホン酸基を有する芳香族ジアミンは前記の芳香族ジアミンを、発煙硫酸などの公知のスルホン化剤でスルホン化する (Macromolecules, 35, 6707(2002))、
- 15 などの方法により得ることができる。

プロトン酸基含有芳香族ジアミンとしては、前記の芳香族ジアミンのスルホン化物およびアルキルスルホン化物のほかに、3, 5'-ジアミノ安息香酸などのカルボン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびそのアルカリ金属塩や3, 5'-ジアミノフェニルホスホン酸などのリン酸基を有する芳香族ジヒ

- 20 ドロキシ化合物およびそのアルカリ金属塩も挙げられる。

[芳香族ジカルボン酸クロリドの具体例]

前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできる芳香族ジカルボン酸クロリドの具体例としては、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸

25 クロリド、3, 3'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド、3, 3'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸クロリド、3, 3'-ジフェニルスルホンジカルボン酸クロリド、3, 3'-ジフェニルメタンジカルボン酸クロリド、

2-メチルー1, 4-ベンゼンジカルボン酸クロリド、5-メチルー1, 3-ベンゼンジカルボン酸クロリド、2, 5-ジメチルー1, 4-ベンゼンジカルボン酸クロリド、4, 6-ジメチルー1, 3-ベンゼンジカルボン酸クロリド、3, 3'-ジメチルー4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリド、2, 2'-ジメチルー4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリド、3, 3', 5, 5'-テトラメチルー4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリドなどが挙げられる。

[芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例]

前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできる芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3-メチルー1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、ビス(5-メチルー3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(5-メチルー3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(5-メチルー3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 3, 6, 7-テトラメチルー1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

25 [芳香族トリカルボン酸モノクロリドの具体例]

前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできる芳香族トリカルボン酸モノクロリドとしては、1, 2,

- 4-ベンゼントリメリット酸クロリド無水物、3', 4, 4'-ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、3', 4, 4'-ジフェニルメタントリカルボン酸クロリド無水物、3', 4, 4'-ジフェニルイソプロパントリカルボン酸クロリド無水物、5-メチルー1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノクロリド無水物、3-メチルー3', 4, 4'-ビフェニルトリカルボン酸モノクロリド無水物、3-メチルー3', 4, 4'-ジフェニルメタントリカルボン酸クロリド無水物、3-メチルー3', 4, 4'-ジフェニルスルホントリカルボン酸クロリド無水物、3, 4, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸モノクロリド無水物、などが挙げられる。

10 [芳香族テトラアミンの具体例]

前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできる芳香族テトラアミンの具体例としては、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノンなどが挙げられる。

- プロトン酸基含有芳香族テトラアミンは、前記芳香族テトラアミンのスルホン化物などを挙げるができる。なお、芳香族テトラアミンスルホン化物はNa、Kなどのアルカリ金属の塩も含む。芳香族テトラアミンスルホン化物は前記の芳香族テトラアミンを、発煙硫酸などの公知のスルホン化剤でスルホン化する、などの方法により得ることができる。

[芳香族ジカルボン酸の具体例]

- 芳香族ジカルボン酸の具体例として、テレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2-メチルー1,

4-ベンゼンジカルボン酸、5-メチル-1, 3-ベンゼンジカルボン酸、2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゼンジカルボン酸、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

5 プロトン酸基含有芳香族ジカルボン酸としては、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸などのスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸などのリン酸基含有芳香族ジカルボン酸およびそのアルカリ金属塩が挙げられる。

[芳香族ジカルボン酸エステルの具体例]

10 前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を重縮合により製造する際に使用することのできる芳香族ジカルボン酸エステルの具体例としては、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジフェニル、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジフェニル、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジフェニル、2-メチル-1, 4-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、5-メチル-1, 3-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゼンジカルボン酸ジフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジフェニル

[芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物の具体例]

20 芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物の具体例としては、2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、4, 6-ジアミノ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルなどが挙げられる。

25 プロトン酸基含有芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物は、前記芳香族ジアミノジヒドロキシのスルホン化物などを挙げることができる。なお、スルホン化物はNa、Kなどのアルカリ金属の塩も含む。スルホン酸基を有する芳香族ジアミノジヒドロキシは前記の芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物を、発煙硫酸

などの公知のスルホン化剤でスルホン化する方法などにより得ることができる。

[架橋基含有末端封止剤の具体例]

- 前記架橋基含有末端封止剤のとしては、例えば、モノハライド化合物、モノヒドロキシ化合物、モノアミン化合物、モノカルボン酸クロリド化合物、モノカルボン酸エステル化合物、ジカルボン酸無水物化合物などが挙げられる。

- モノハライド化合物の具体例としては、3-フルオロプロペン、3-フルオロ-1-プロピン、4-フルオロ-1-ブテン、4-フルオロ-1-ブチン、3-フルオロシクロヘキセン、3-フルオロスチレン、4-フルオロエチニルベンゼン、 α -フルオロ-4-エチニルトルエン、4-フルオロスチルベン、4-(フェニルエチニル)フルオロベンゼン、3-(フェニルエチニル)フルオロベンゼン、4-フルオロ-4'-フェニルエチニルベンゾフェノン、4-フルオロ-4'-フェニルエチニルジフェニルスルホン、4-クロロ-1-ブテン、4-クロロ-1-ブチン、3-クロロシクロヘキセン、4-クロロスチレン、3-クロロスチレン、3-クロロエチニルベンゼン、3-(フェニルエチニル)クロロベンゼン、4-クロロ-4'-(フェニルエチニル)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

- モノヒドロキシ化合物の具体例としては、3-ヒドロキシ-1-プロピン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-ヒドロキシ-1-ブチン、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-ヒドロキシエチニルベンゼン、3-エチニルフェノール、4-ヒドロキシスチルベン、4-(フェニルエチニル)フェノール、3-(フェニルエチニル)フェノール、4-ヒドロキシ-4'-フェニルエチニルベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-フェニルエチニルジフェニルスルホン、4-フェニルエチニルフタルイミドフェノールなどが挙げられる。

- モノカルボン酸クロリド化合物の具体例としては、4-カルボキシー-1-シクロヘキセンクロリド、1-メチル-4-カルボキシー-1-シクロヘキセンクロリド、2-カルボキシー-5-ノルボルネンクロリド、5-メチル-2-カル

ボキシ-5-ノルボルネンクロリド、4-エチニル安息香酸クロリド、4-フェニルエチニル安息香酸クロリド、3-ビニル安息香酸クロリド、4-カルボキシスチルベンクロリドなどが挙げられる。

5 モノアミン化合物の具体例としては、3-エチニルアニリン、3-ビニルアニリンなどが挙げられる。

10 エステル化合物の具体例としては、4-(カルボキシフェニル)-1-シクロヘキセン、1-メチル-4-(カルボキシフェニル)-1-シクロヘキセン、2-(カルボキシフェニル)-5-ノルボルネン、5-メチル-2-(カルボキシフェニル)-5-ノルボルネン、2-エチニル安息香酸フェニル、3-エチニル安息香酸フェニル、4-エチニル安息香酸フェニル、3-(フェニルエチニル)安息香酸フェニル、4-(フェニルエチニル)安息香酸フェニル、3-ビニル安息香酸フェニル、4-(カルボキシフェニル)スチルベンなどが挙げられる。

15 架橋基含有ジカルボン酸無水物の具体例としては、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2-フルオロマレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、エチルマレイン酸無水物、2-フェニルマレイン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-メチル-2,3-ジカルボキシ-5-ノルボルネン無水物、5,6-ジメチル-2,3-ジカルボキシ-5-ノルボルネン無水物、シス-1,2,3,4-テトラヒドロフタル酸無水物、3-メチル-シス-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、4,5-ジメチル-シス-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、1-フェニル-2-(3,4-ジカルボキシフェニル)アセチレン無水物、3-エチニルフタル酸無水物、3-ビニルフタル酸無水物などが挙げられる。

25 [芳香族樹脂へのプロトン酸基導入方法の例]

本発明の芳香族樹脂のうち、プロトン酸基を有する芳香族樹脂は、プロトン酸基を含有するモノマーを用いる縮合重合反応により得る方法のほか、プロト

ン酸基を有さない芳香族樹脂に、プロトン酸基を導入する方法により得ることもできる。ここで、芳香族樹脂にプロトン酸基を導入する方法としては、スルホン化やアルキルスルホン化など公知の方法を適宜選択使用することができる。

具体例として、樹脂をスルホン化する方法としては、公知のスルホン化剤、

- 5 例えば濃硫酸（特開昭57-25328号公報）、発煙硫酸（特表平11-502245号公報）、クロロスルホン酸（Journal of Applied Polymer Science, 70, 477 (1998)）、メタンスルホン酸（Macromolecules, 27 6267 (1994)）などによりスルホン化する方法が挙げられる。樹脂をアルキルスルホン化する方法としては、サルトン化合物を用いる方法（J. Amer. Chem. Soc., 76, 10 5357(1954)）、樹脂の芳香族環の水素をリチウムに置換し、次いでジハロゲノアルカンでハロゲノアルキル基に代え、スルホアルキル基に変換する方法やテトラメチレンハロゲニウムイオンを用いてハロゲノブチル基を導入し、次いでハロゲンをスルホン酸基に変換する方法などが挙げられる。

- 得られたプロトン酸基含有芳香族樹脂は、水、塩酸水、有機溶剤などを用いて精製することにより、酸や塩を除去することができる。

- 前記した本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂を得るために使用できる樹脂の具体例としては、前述の芳香族樹脂の製造方法の例により得られる芳香族樹脂、ポリ（オキシ-2-メチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン）、ポリ（オキシ-2-エチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン）、ポリ（オキシ-2-オクチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン）、ポリ（オキシ-2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン）、ポリ（オキシ-2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン）、ポリ（オキシ-2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン）、ポリ（オキシ-3, 3'-ジメチル-4, 4'-

ビフェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、
ポリ (オキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンメチレン-3, 5-ジ
メチル-1, 4-オキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フェニレ
ン)、ポリ (オキシ-2-メチル-1, 4-フェニレン-2, 2-プロピリデ
5 ン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-フ
ェニレン)、ポリ (オキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-2, 2
-プロピリデン-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フ
ェニレンカルボニル-1, 4-フェニレン)、ポリ (オキシ-1, 4-フェニ
レン-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレンカルボニル-1, 4-
10 フェニレン)、ポリ (オキシ-2-メチル-1, 4-フェニレンスルホニル-
3-メチル-1, 4-フェニレン)、ポリ (オキシ-2, 6-ジメチル-1,
4-フェニレンスルホニル-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)、ポリ
(オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-2,
5-ジメチル-1, 4-フェニレン)、ポリ (オキシ-1, 4-フェニレンス
15 ルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-1, 4-テトラメチルフェニレン)、
ポリ (オキシ-2-メチル-1, 4-フェニレンスルホニル-3-メチル-1,
4-フェニレンオキシ-1, 4-フェニレン)、ポリ (オキシ-1, 4-フェ
ニレンスルホニル-1, 4-フェニレンオキシ-5-メチル-1, 3-フェニ
レン)、ポリ (オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレン
20 オキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-3, 5-ジメチル-1, 4
-フェニレン)、ポリ (オキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フ
ェニレンオキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンメチレン-3, 5-
ジメチル-1, 4-フェニレン)、ポリ (オキシ-1, 4-フェニレンスルホ
ニル-1, 4-フェニレンオキシ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-
25 2, 2-イソプロピリデン-3, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン)、など
が挙げられる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の分子量]

本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂の分子量に特に制限はない。なお、良好な未架橋膜を得るためには、その分子量が還元粘度 (η_{inh}) にして 0.1
 5 ～5.0 dl/g、好ましくは 0.2～3.0 dl/g、さらに好ましくは 0.3～1.5 dl/g (溶媒中、ポリマーまたは前駆体濃度 0.5 g/dl、35℃で測定した場合) であることが好ましい。分子量が低すぎると得られる未架橋膜の機械特性が低く、製膜時や取り扱い時に割れなどが発生するおそれがある。ただし、分子量が低い場合でも、製膜と同時に架橋処理を施せば、機械
 10 特性に優れた架橋膜を得ることができる。また、末端に架橋基を有する樹脂の場合には、分子量が低い方が、架橋密度の高い膜を得ることができる。分子量が高すぎると、樹脂の溶剤への溶解が困難となる、得られるワニスの粘度が極端に高いなど、ワニスの調整や使用上の問題を生じる場合がある。なお、本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂の分子量は、反応時に用いるモノマーのモル
 15 比や、末端封止剤の量を調整することにより制御することができる。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を用いて得られるワニス]

本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂およびその前駆体 (例えばポリアミド酸など) は、未架橋時には直鎖状であることから、溶剤溶解性に優れる。従って、該樹脂を溶剤に溶解したワニスの形態とすることができる。ここで、溶剤
 20 は特に制限なく選択でき、たとえば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類、ジクロロエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪酸エステル類、アセトン、
 25 メチルエチルケトンなどのケトン類のほか、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、炭酸ジメチルなどの非プロトン性極性溶剤類があげられる。これらは単独でも混合溶媒でも使用でき

る。中でも、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、炭酸ジメチルなどは、沸点が低く溶媒の蒸発が早く、水溶性のため好ましく、更にこれらと水との混合溶媒を用いることが好ましい。ワニス中の樹脂濃度は、使用方法により選択できるが、1 w t %以上80 w t %以下が好ましい。また、該ワニスは、該樹脂のほかに、例えばフッ素系イオン伝導性樹脂や電極材料などを含んでいても良く、この場合、すべてが溶解した溶液はもちろん、一部が溶解していない懸濁液であつてもよい。

[プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を用いて得られる高分子膜]

本発明の高分子膜は、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を用いて得られる高分子膜である。本発明の高分子膜は、本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂のほかに、例えばフッ素系イオン伝導性樹脂や電極材料などを含んでいても良く、金属、ガラスやカーボンからなる繊維や高分子多孔質膜などと複合化されていてもよい。

本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂は、未架橋時には直鎖状であることから、熱可塑性に優れ、プレス成形や押し出し成形により、容易に製膜化することができ、延伸処理などを施すこともできる。ただし、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアゾールなど、一部の樹脂においては、熱可塑性でない場合がある。また、一部の樹脂においては、その熔融流動温度が、プロトン酸基の分解（芳香環からの脱離温度）より高く、熔融成形に適さない場合がある。

本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂は、前述のワニスの形態からキャスト法により製膜することもできる。すなわち、該ワニスを支持体上に塗布、溶剤を揮発除去することにより、良質の膜を得ることができる。

[イオン伝導性高分子膜]

本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、前述の高分子膜を架橋することにより得られるイオン伝導性高分子膜である。本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、本発明のプロトン酸基含有芳香族樹脂のほかに、例えばフッ素系イオン伝導性樹脂や電極材料などを含んでいても良く、金属、ガラスやカ

ーボンからなる繊維や高分子多孔質膜などと複合化されていてもよい。

本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜のイオン交換基当量に特に制限はないが、好ましくは $200 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $200 \sim 1000 \text{ g/mol}$ である。ここで、イオン交換基当量とは、プロトン酸基1モル当たりの樹脂重量で定義され、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基のモル数の逆数を意味する。すなわち、イオン交換基当量が小さいほど、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基量が多いことを示す。イオン交換基当量が上記の範囲の未架橋膜の場合、膜が水やメタノールに溶解する、膜の膨潤が著しい、燃料の膜透過量が大きいなどの問題を有する。一方、本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、架橋により、溶解、膨潤、燃料の膜透過が抑制できることから、イオン交換基当量が上記の範囲であっても、燃料電池用途に供することができる。なお、イオン交換基当量が大きすぎる場合には、イオン伝導性が低く高出力の燃料電池を得ることができない。

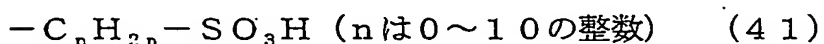
本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜のメタノール溶解性は、好ましくは 15 wt\% 未満、より好ましくは 10 wt\% 以下、特に好ましくは 5 wt\% 以下である。ここで、メタノール溶解性とは、膜をメタノールに浸漬した後の重量減少率で示される。本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、架橋により、メタノールへの溶解性が抑制でき、イオン交換基当量が小さくてもメタノール溶解性を上記の範囲とすることができる。なお、メタノール溶解性が大きい場合には、電池中で、膜の溶解、強度低下、薄膜化、穴の発生、メタノールのクロスオーバーなどが起こるため、燃料電池用途に供することができない。

本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜のイオン交換基当量およびメタノール溶解性は、用いるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂のプロトン酸基含有量や架橋基含有量により制御することができる。また、架橋処理の条件により架橋量を調整することによって制御することもできる。

本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜の厚みに特に制限はないが、通常、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に $30 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。この範囲内であれば、

十分な膜強度が得られ、かつ膜抵抗が実用上十分に低くなる。すなわち、電池の正極と負極の燃料を遮断し、かつ、十分なイオン伝導性を有することで、燃料電池として優れた発電性能を得ることができる。膜の厚みが薄すぎる場合には、燃料のクロスオーバーを十分に抑制しきれない場合があり、厚すぎる場合には、膜抵抗が高く、発電性能に影響を与える場合がある。ここで、膜厚は、
5 製膜時の条件、例えばプレス成形時の温度や圧力、キャスト時のワニス濃度や塗布厚などにより制御することができる。

本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、前述のプロトン酸基を有するが、中でも、最もイオン伝導性の高い、下記式（４１）のプロトン酸基である
10 ことが好ましい。



なお、該プロトン酸基を有する燃料電池用イオン伝導性高分子膜は、該プロトン酸基を有するプロトン酸基含有芳香族樹脂を用いることにより得ることができる。あるいは、該プロトン酸基のアルカリ金属塩であるプロトン酸基を有
15 するプロトン酸基含有芳香族樹脂から得られた膜を、塩酸水、硫酸水などで処理することにより得ることもできる。

本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜中に、キャスト時の有機溶剤などが残存している場合には、イオン伝導性が低下する場合がある。そのため、本発明の燃料電池用イオン伝導性高分子膜は十分な乾燥や、水、硫酸水、塩酸水
20 などでの洗浄を施すことが好ましい。

[結着剤]

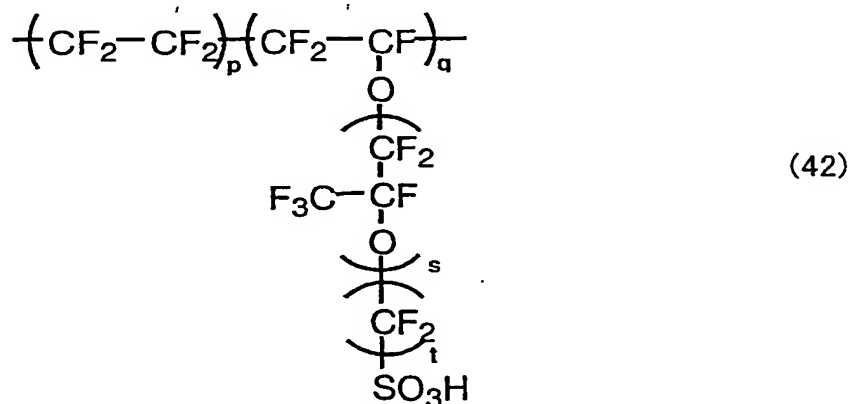
本発明の燃料電池用イオン伝導性結着剤は、本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂を含んでなる結着剤である。結着剤は、電極材料などとの混合や、電極材料、膜との接着を行うために用いられるものである。したがって、既に架橋
25 し不溶不融となった樹脂は、結着剤として用いることができなかったが、本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、接着時あるいは接着後に架橋させることができ、架橋後には優れたイオン伝導性、耐熱性、耐水性、接着性を示

すので、燃料電池用イオン伝導性結着剤として好適な性質を示すものである。

すなわち、本発明の結着剤は、導電材料や触媒などを固めて電極とする役割を果たせるし、また電解質膜、電極およびセパレーターをつなぎ合わせる役割を果たすことができる。なお、本発明の結着剤は、粉体、塗膜として、あるいは、溶剤に溶解または懸濁したワニスとして、結着に供することができる。

本発明の燃料電池用イオン伝導性結着剤のイオン交換基当量およびメタノール溶解性に特に制限はなく、用いるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂のプロトン酸基含有量や架橋基含有量により制御することができる。また、架橋処理の条件により架橋量を調整することによって制御することもできる。なお、高分子膜と異なり、結着剤は燃料の透過性が高い方が好ましい。ここで、本発明の結着剤は、架橋により溶解性を抑制することから、通常の未架橋樹脂に比べ、イオン交換基当量をより小さくし、イオン伝導性と燃料の透過性を向上することができる。さらに、架橋基含有量や架橋処理の条件により架橋量を減らすなどにより、その燃料透過性を制御することもできる。

本発明の燃料電池用イオン伝導性結着剤は、本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂に他のイオン伝導性高分子材料を組合わせて用いることもできる。このような他のイオン伝導性高分子材料としては、例えば下記式(42)で表されるプロトン酸基含有フッ素系高分子、あるいは、従来公知のプロトン酸基含有炭化水素系高分子を用いることができる。



(式(42)中、 p 、 q は互いに独立に1～2000の整数、 s は0～6の整数、 t は1～6の整数である。)

この場合、結着剤中のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の組成比は5 wt %以上とすることが好ましく、それにより電極材料や高分子などとの高い接着性を示す。

[電極形成用組成物]

本発明の電極形成用組成物は、前記のプロトン酸基含有芳香族樹脂またはこれと他の各種イオン伝導性高分子との混合物からなる結着材と、電極材料との混合物からなる。

- 10 電極材料としては、電気導電性を有する導電材料や、水素の酸化反応、酸素の還元反応を促進する触媒などが挙げられる。

導電材としては、電気伝導性物質であればいずれのものでもよく、各種金属や炭素材料などが挙げられる。例えば、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、活性炭および黒鉛などが挙げられ、これらは単独あるいは混合して、

15 粉末状あるいはシート状で使用される。

触媒としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であれば特に限定されないが、例えば鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムまたはそれらの合金が挙げられる。

- 20 電極材料が、カーボンブラック、活性炭、黒鉛、鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムおよびそれらの合金からなる群より選ばれる少なくとも一種である電極形成用組成物は、電極材料の好ましい態様である。

- これらの電極材料と結着剤の比率は特に制限はないが、結着剤の比率が5～
- 25 90 wt %であると、電極の強度と効率が両立できるので好ましい。

なお、本発明の電極形成用組成物は、粉体として、あるいは、溶剤に溶解または懸濁したワニスとして、電極形成に供することができる。

[プロトン酸基含有架橋性樹脂、高分子膜、結着剤、電極形成用組成物の架橋]

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂、高分子膜、結着剤、電極形成用組成物を架橋することにより、架橋物、燃料電池用イオン伝導性高分子膜、電極や ME A (Membrane Electrode Assembly: イオン伝導膜-電極複合体) を得る
5 ことができる。

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂、高分子膜、結着剤、電極形成用組成物の架橋方法に特に制限はなく、光、熱、電子線などにより架橋することができる。

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂、高分子膜、結着剤、電極形成用組成物を光架橋する場合には、用いる光源としては、特に限定されず、通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯などが挙げられる。また、照射線量は光の波長、照射される樹脂の構造、樹脂の含有量、架橋温度およびその膜厚などにより異なるが、通常、 $500 \sim 100000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $1000 \sim 30000 \text{ mJ/cm}^2$ である。
10
15

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂、高分子膜、結着剤、電極形成用組成物を熱により架橋する場合、その熱供給方法は特に限定されず、通常のオーブンなどによる加熱で十分である。また、加熱時の温度、時間は、用いる架橋性ポリエーテルケトンの構造およびその膜厚により異なるが、通常、 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で、 $0.1 \sim 180$ 分間、好ましくは $1 \sim 60$ 分間である。
20

本発明のプロトン酸基含有架橋性樹脂、高分子膜、結着剤、電極形成用組成物は、塗布後の乾燥や熱プレスなど、製膜や接合の操作時にその熱により架橋させることもできる。また、製膜や接合の操作時に同時に光照射を行うことで架橋させることもできる。
25

[燃料電池]

本発明の燃料電池は、本発明の高分子膜、結着剤、電極形成用組成物および

／または電極を用いて得られる燃料電池である。

本発明の燃料電池は、本発明の高分子膜とこの両側に接触して配置される正極および負極から構成される。水素、メタノールなどの燃料は負極において電気化学的に酸化されて、プロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと酸素と電子が反応して水を生成する。

前記燃料電池を構成する電極は、本発明の結着剤および／または電極形成用組成物を用いて得られる電極であることが好ましい。ここで、結着剤としては、フッ素系樹脂なども使用でき、例えば前述のプロトン酸基含有フッ素系高分子や、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などが挙げられる。ただし、本発明の高分子膜との接着性が高く、電池とした際に膜、電極材料の剥離がおきにくいことから、本発明の結着剤を用いることが特に好ましい。

本発明の前記高分子膜、結着剤、電極材料を用いて得られる燃料電池は、膜、結着剤のイオン伝導性により高い出力が得られると共に、樹脂の溶解、溶出、燃料のクロスオーバーや、電池を構成する膜、電極材料の剥離などによる出力低下が生じにくく、発電効率と信頼性に優れる。

20 [実施例]

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

(i) 還元粘度

重合体粉末 0.50 g を溶媒 100 ml に溶解または重合体溶液を濃度 0.005 g/ml に希釈し、35℃において測定した。

(ii) 5%重量減少温度、重量減少開始温度

空気中にてDTA-TG（マック・サイエンス社製TG-DTA 2-000）を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

(iii) ガラス転移温度

示差走査熱量測定（DSC、マック・サイエンス社製DSC 3100）により昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで測定した。

(iv) プロトン交換

プロトン酸の金属塩等は以下の方法でフリーのプロトン酸に戻した。

- 1) プロトン酸基含有架橋樹脂粉末、膜またはその光架橋膜を 2N -硫酸に一晩浸した。
- 10 2) 酸処理した粉末または膜を蒸留水に一晩浸した。
- 3) 酸処理および蒸留水で洗浄した粉末または膜を 150°C で4時間乾燥して、フリーのプロトン酸を含有する粉末または膜を得た。

(v-1) 光架橋 1

- メタルハライドランプを用いて $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光照射を行い、光架
- 15 橋させた。

(v-2) 光架橋 2

光架橋の光照射量を $10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。

(vi) 熱架橋

窒素気流中 270°C で2時間熱処理して架橋させた。

20 (vii) イオン伝導度

イオン伝導性高分子膜を幅 5mm 、長さ 40mm に切り出した後、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）ホルダー上に設置し、4本の電極を圧接し、4端子法の交流インピーダンス法で求まるCole-Coleプロットの円弧から抵抗率を測定した。電圧端子間は 20mm とした。インピーダンスの測定

25 はLCRメーター（日置電機（株）製3532）を使用した。温度変化は電極を接続したサンプルをアルミブロック製の恒温槽内に設置することにより行い、 30°C から 110°C の範囲の伝導度を測定した。加湿は常圧の恒温槽内への蒸

気の導入により行い、水蒸気発生器にて測定温度が100℃未満では恒温槽温+5℃、100℃以上では120℃の一定温度に蒸留水を加熱し、生成する蒸気を使用した。また、イオン伝導度の計算に必要な膜厚は乾燥状態でマイクロメータを用いて測定した。

5 (viii) メタノール溶解性

窒素雰囲気下 150℃で4時間乾燥させたイオン伝導性高分子膜をメタノールに浸し、25℃で24時間静置した。取り出したイオン伝導性高分子膜を再度 150℃で4時間乾燥させた後、質量減少率を測定した。

(ix) メタノール透過性

- 10 室温にて蒸留水と、1 mol/L メタノール水溶液を、直径23 mmφのイオン伝導性高分子膜を介して接し、3時間までの蒸留水側のメタノール濃度変化をガスクロにて測定した。得られたメタノール濃度増加直線の傾きより、膜厚50 μmでのメタノール透過性を計算した。

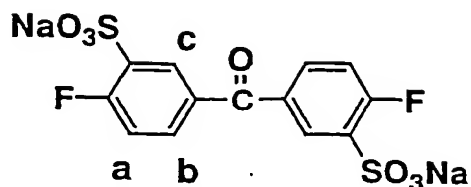
(x) イオン交換基当量

- 15 イオン伝導性高分子膜を密閉できるガラス容器中に精秤し、そこに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添加して一晩攪拌した。系内に発生した塩化水素を0.1 N水酸化ナトリウム標準水溶液にてフェノールフタレイン指示薬を用いて滴定し、計算した。

(合成例1)

- 20 攪拌器、温度計および冷却管を装備した反応フラスコに、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン(0.525 mol)と、50%発煙硫酸210 mlを装入した後、100℃で12時間反応した。これを、1000 gの氷水に排出した後、NaOH 210 gで中和した。次に、NaClを210 g加え、加熱溶解した後放冷し一夜放置した。析出した結晶を濾過した後、水400 ml、エタノール400 mlを加えて加熱溶解後放冷し、再結晶を行った。析出した結晶を濾過後、100℃で6時間乾燥して下記の5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)の白色結晶を得た。収量155.
- 25

2 g (0.386 mol、収率70%)。



$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , TMS) ppm

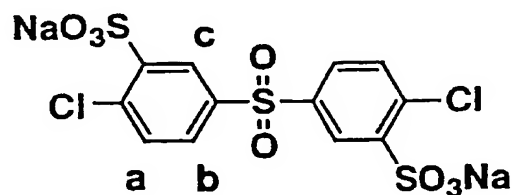
- δ 7.46 (2H, dd, a-H \times 2)
 5 7.99 (2H, ddd, b-H \times 2)
 8.23 (2H, dd, c-H \times 2)

元素分析 (%)	C	H
計算値	36.98	1.43
分析値	36.65	1.40

10 (合成例2)

攪拌器、温度計および冷却管を装備した反応フラスコに、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (0.60 mol) と、30%発煙硫酸180 mlを装入した後、110℃で6時間反応した。これを、1.8 kgの氷に排出した。次に、NaCl 360 gおよび水500 mlを加え、加熱溶解した後放冷し一夜放置した。析出した結晶を濾過した後、水300 ml、エタノール350 mlを加えて加熱溶解後放冷し、再結晶を行った。析出した結晶を濾過後、再度水180 mlとエタノール180 mlで再結晶し、100℃で6時間および200℃で4時間乾燥して、下記化学式に示す5,5'-スルホニルビス(2-クロロベンジルスルホネート)ナトリウム塩の白色結晶を得た。収量95.

20 5 g (0.194 mol、収率32%)



NMR (JEOL社製GSX-270にて測定)

^1H -NMR (DMSO, TMS) ppm

δ 7.83 (2H, dd, a-H \times 2)

8.10 (2H, ddd, b-H \times 2)

5 8.54 (2H, dd, c-H \times 2)

元素分析 (%) (パーキンエルマー社製2400型CHN分析装置にて測定)

	C	H
計算値	29.34	1.23
分析値	29.38	1.20

10 (合成例3)

ジムロート冷却管、100ml滴下ロートを備えた500ml 3つ口フラスコに2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (10g、0.04モル)、亜硫酸ナトリウム (48.3g、0.35モル)、炭酸ナトリウム (2.8g、0.03モル)、水200mlを加え、37%ホルムアルデヒド水溶液
 15 (10.5g、28.4ml、0.35モル) を加熱還流下、15分で滴下した。その後、加熱還流下12時間反応を行った。室温まで冷却後、10%塩酸を溶液がpH7になるまで加えた。析出した固体をろ別し、固体を水、エタノールを用いて洗浄した。2, 2-ビス (3, 5-ビス (スルホメチル) -4-ヒドロキシフェニル) プロパンナトリウム塩を26.0g (収率74.4%)で
 20 得た。

分析結果:

^1H -NMR (D_2O): δ (ppm) 7.10 (s, 2H)、4.09 (s, 4H)、1.52 (s, 3H)

(実施例1)

25 窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた5つ口反応器に、合成例1で得られた5, 5'-カルボニルビス (2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム) 4.22g (0.01mol)、4, 4'-ジフルオロベン

ゾフェノン 2.18 g (0.01 mol)、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン 5.69 g (0.02 mol) および炭酸カリウム 3.46 g (0.025 mol) を秤取した。これにジメチルスルホキシド 40 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下で攪拌し、130℃
5 で2時間加熱し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。

引き続き、160℃で14時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。得られた溶液にジメチルスルホキシド (DMSO) 60 ml を加えて希釈した後濾過した。このポリマー溶液をアセトン 600 ml に排出し、析出したポリマー粉を濾過後、160℃で4時間乾燥してポリエーテルケトン粉 10.39 g
10 (収率 92%) を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は 0.85 dl/g (DMSO)、ガラス転移温度は 230℃、5%重量減少温度は 367℃であった。

(a) 得られた粉末ポリマーを DMSO に溶解させガラス基板上にキャストし、200℃で4時間乾燥してスルホン酸 Na を含有するポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記 (vii)
15 に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表 1 に示す。

(b) この膜を、前記 (iv) に記載の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸を含有するポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記 (vii) に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表 1 に示す。
20

(c) 上記 (a) で得られたスルホン酸 Na を含有するポリエーテルケトン膜を、前記 (v-1) に記載の方法で架橋し、スルホン酸 Na 含有架橋ポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記 (vii) に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表 1 に示す。

25 (d) 上記 (c) で得られたスルホン酸 Na 含有架橋ポリエーテルケトン膜を、前記 (iv) に記載の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜に

ついて、前記 (vii) に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果を表 1 に示す。

上記 (a) で得られたスルホン酸 Na 含有ポリエーテルケトン膜の一部を DMSO に浸したところ完全に溶解し、水に浸したところ一部溶解した部分が見られた。一方、上記 (c) で得られたスルホン酸 Na 含有架橋ポリエーテルケ
5 トン膜は、DMSO と水に完全に不溶化し、架橋して耐薬品性および耐水性が向上していることが確認された。

(e) 上記 (d) で得られたスルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン膜のスルホン酸基脱離による重量減少開始温度を前記 (ii) に記載の方法で測定したところ 257℃ であった。

- 10 また、上記 (b) および (d) で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルケトン膜のメタノール溶解性を (viii) に記載の方法で測定した。(b) の膜の溶解性が 60 wt % であったのに対し (d) の膜は 4.2 wt % であり、架橋により耐メタノール性が大幅に向上していることが確認された。

(実施例 2)

- 15 2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの使用量を 5.41 g (0.019 mol) とした他は実施例 1 と同様にしてポリマー粉 10.30 g (収率 93%) を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は 0.40 dl/g (DMSO)、5% 重量減少温度は 360℃ であった。

- 20 得られた粉末ポリマーを用い、実施例 1 (a) ~ (d) と同等にしてポリエーテルケトン膜を得、イオン伝導度を測定した。結果を表 1 に示す。得られた膜はいずれも可とう性に富み、強靱であった。

表 1

実施例	伝導度 (S/cm)			
	(a) (30℃/90℃)	(b) (30℃/90℃)	(c) (30℃/90℃)	(d) (30℃/90℃)
1	0.018/0.065	0.048/0.147	0.017/0.069	0.021/0.132
2	0.018/0.063	0.051/0.150	0.016/0.069	0.020/0.136

(実施例3)

3-1) 電解質膜の作成

実施例1のポリマーを用い、(d)で得られたスルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン膜を電解質膜とした。

3-2) 空気極 (正極) 電極の作成

実施例1で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記(iv)と同様にプロトン交換した粉末0.5gを結着剤として、蒸留水5.0g、テトラヒドロフラン4.5gの混合溶媒に溶解したワニス10gを田中貴金属製の30wt%Pt担持触媒(名称:TEC10V30E)0.5gと混合し、超音波印加ののち攪拌し、空気極用の電極形成用組成物とした。

東レ製カーボンペーパー(品番:TGP-H-060)の上にアプリータを用いて、電極形成用組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5cm²に切り出し電極2とした。塗工量はPt量で2mg/cm²とした。

3-3) 燃料極 (負極) 電極の作成

実施例1で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記(iv)と同様にプロトン交換した粉末0.5gを結着剤として、蒸留水5.0g、テトラヒドロフラン4.5gの混合溶媒に溶解したワニス10gを田中貴金属製の33wt%PtRu担持触媒(名称:TEC61V33)0.5gと混合し、超音波印加ののち攪拌し、燃料極用の電極形成用組成物とした。

東レ製カーボンペーパー(品番:TGP-H-060)の上に電極形成用組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5cm²に切り出し電極2'とした。塗工量はPtRu量で2mg/cm²とした。

3-4) 接合体の作成

3-1で作成したスルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン電解質膜と3-2で作成した電極2、3-3で作成した電極2'それぞれ1枚ずつを、20wt%テトラヒドロフラン水溶液を噴霧しながら、所定の順番に積層し、あらかじめ80℃

に加熱した熱プレスに導入し、0.4 MPa を電極面にのみ加圧した。その後、加圧した状態のまま、80℃から130℃まで昇温させた。使用した熱プレスでは15分を要した。接合後の電解質膜電極接合体はほぼ乾燥状態であったが、電極の剥離はなかった。

5 3-5) 発電試験

3-4 で作成した電解質膜電極接合体を、Electrochem 社製の燃料電池試験セル（品番：EFC-05-REF）に組み込み、図1の燃料電池を組み立てた。図1では、電解質膜1を上記で作製した触媒付き電極2および2'がガスケット3を使用して挟み、さらにその外側にセパレータ4が置かれて、全体を加圧板5を用いて締め付けボルト7でしっかりと締め付けられた構造となっているが、内部6にはガス流路が設けられている。

セル組み立て後図2のような燃料電池評価装置を使用して、1Mメタノール水溶液を燃料として電池特性を測定した。約5.1 mW/cm² の出力を得た。

図2では、燃料電池セル8の中には図1の燃料電池が組み込んである。図の上側のラインではメタノール水溶液を送液ポンプ12により燃料電池セル8を通して左側から右側に送液している。また、下側のラインでは空気を加湿用バブリングタンク9により加湿した状態で8を通して左側から右側に通気している。燃料極側の流路6をメタノール水溶液が、空気極側の流路6を空気が流れる様になっている。それぞれの流量はマスフローコントローラー11で制御する。メタノール水溶液および空気を流すことにより生じる電圧および電流密度を電子負荷10で測定することにより燃料電池を評価する仕組みになっている。

製作した燃料電池の電池特性を図3に示した。測定条件を表2に示した。

図3は電流密度に対する電圧と出力密度のプロットであり、この図により燃料電池の出力性能が比較できる。

25 発電試験後のセルを分解し、電解質膜電極接合体を観察したが、電解質膜と電極の剥離はなかった。

表 2

測定条件	設定値
燃料電池温度	80℃
メタノール水溶液濃度	1 M (3.2%)
メタノール水溶液流量	2 cc/min
メタノール水溶液温度	30℃
空気圧力	0.05 MPa
空気流量	100 SCCM
空気バブリングタンク温度	50℃

(実施例 4)

5 4-1) 電解質膜の作成

実施例 1 のポリマーを用い、(d) で得られたスルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン膜を電解質膜とした。

4-2) 空気極 (正極) 電極の作成

- 実施例 1 で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記 (iv) と同様にプロトン交換した粉末 0.25 g、実施例 2 で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記 (iv) と同様にプロトン交換した粉末 0.25 g を、蒸留水 5.0 g、テトラヒドロフラン 4.5 g の混合溶媒に溶解したワニス 10 g と、Aldrich 社製プロトン酸基含有フッ素系高分子 (Nafion) 5 wt% 溶液 (品番: 27, 470-4) 10 g を混合しワニスとした。
- 15 この混合ワニス 20 g と田中貴金属製の 30 wt% Pt 担持触媒 (名称: TEC10V30E) 1.0 g と混合し、超音波印加ののち攪拌し、空気極用の電極形成用組成物とした。

- 東レ製カーボンペーパー (品番: TGP-H-060) の上にアプリータを用いて、電極形成用組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5
- 20 cm² に切り出し電極 2 とした。塗工量は Pt 量で 2 mg/cm² とした。

4-3) 燃料極 (負極) 電極の作成

実施例 1 で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記 (iv) と

同様にプロトン交換した粉末0.25 g、実施例2で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記(iv)と同様にプロトン交換した粉末0.25 gを、蒸留水5.0 g、テトラヒドロフラン4.5 gの混合溶媒に溶解したワニス10 gとAldrich社製プロトン酸基含有フッ素系高分子(Nafion) 5 wt%溶液(品番: 27, 470-4) 10 gを混合しワニスとした。
5 この混合ワニス20 gと田中貴金属製の33 wt% PtRu担持触媒(名称: TEC 61 V 33) 1.0 gと混合し、超音波印加ののち攪拌し、燃料極用の電極形成用組成物とした。

東レ製カーボンペーパー(品番: TGP-H-060)の上に電極形成用組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5 cm²に切り出し電極2' 10 とした。塗工量はPtRu量で2 mg/cm²とした。

4-4) 接合体の作成

4-1で作成したスルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン電解質膜と4-2で作成した電極2、4-3で作成した電極2'それぞれ1枚ずつを使用した以外は、
15 実施例3の3-4と同様に接合体を作成した。接合後の電解質膜電極接合体はほぼ乾燥状態であったが、電極の剥離はなかった。

4-5) 発電試験

4-4で作成した電解質膜電極接合体を用いて、実施例3の3-5と同様に燃料電池組み立て、電池特性を測定した。約7.3 mW/cm²の出力を得た。製
20 作した燃料電池の電池特性を図3に示した。測定条件は表2と同じである。

発電試験後のセルを分解し、電解質膜電極接合体を観察したが、電解質膜と電極の剥離はなかった。

(実施例5)

5-1) 電解質膜の作成

25 実施例1のポリマーを用い、(d)で得られたスルホン酸基含有架橋ポリエーテルケトン膜を電解質膜とした。

5-2) 空気極(正極)電極の作成

Aldrich社製プロトン酸基含有フッ素系高分子 (Nafion) 5 wt % 溶液 (品番: 27, 470-4) 10 g と田中貴金属製の 30 wt % Pt 担持触媒 (名称: TEC10V30E) 0.5 g と混合し、超音波印加ののち攪拌し、空気極用の電極形成用組成物とした。

- 5 東レ製カーボンペーパー (品番: TGP-H-060) の上にアプリータを用いて、電極形成用組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5 cm² に切り出し電極 2 とした。塗工量は Pt 量で 2 mg / cm² とした。

- 10 更に電極 2 上に実施例 2 で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記 (iv) と同様にプロトン交換した粉末 0.5 g を蒸留水 5.0 g、テトラヒドロフラン 4.5 g の混合溶媒に溶解したワニス 10 g と Aldrich 社製プロトン酸基含有フッ素系高分子 (Nafion) 5 wt % 溶液 (品番: 27, 470-4) 10 g を混合したワニスを噴霧塗工した。その後常温空气中で1晩乾燥させた。プロトン酸基含有ポリエーテルケトン / プロトン酸基含有フッ素系高分子混合物塗工量は乾燥重量で 1 mg / cm² とした。

- 15 5-3) 燃料極 (負極) 電極の作成

Aldrich社製プロトン酸基含有フッ素系高分子 (Nafion) 5 wt % 溶液 (品番: 27, 470-4) 10 g と田中貴金属製の 33 wt % Pt Ru 担持触媒 (名称: TEC61V33) 0.5 g と混合し、超音波印加ののち攪拌し、燃料極用の電極形成用組成物とした。

- 20 東レ製カーボンペーパー (品番: TGP-H-060) の上に電極形成用組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5 cm² に切り出し電極 2' とした。塗工量は Pt Ru 量で 2 mg / cm² とした。

- 25 更に電極 2' 上に実施例 2 で得られたプロトン酸基含有ポリエーテルケトン粉を前記 (iv) と同様にプロトン交換した粉末 0.5 g を蒸留水 5.0 g、テトラヒドロフラン 4.5 g の混合溶媒に溶解したワニス 10 g と Aldrich 社製プロトン酸基含有フッ素系高分子 (Nafion) 5 wt % 溶液 (品番: 27, 470-4) 10 g を混合したワニスを噴霧塗工した。その後常温空気

中で1晩乾燥させた。プロトン酸基含有ポリエーテルケトン／プロトン酸基含有フッ素系高分子混合物塗工量は乾燥重量で 1 mg/cm^2 とした。

5-4) 接合体の作成

5-1 で作成したスルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン電解質膜と 5-2 で作成した電極 2、5-3 で作成した電極 2' それぞれ1枚ずつを使用した以外は、実施例 3-4 と同様に接合体を作成した。接合後の電解質膜電極接合体はほぼ乾燥状態であったが、電極の剥離はなかった。

5-5) 発電試験

5-4 で作成した電解質膜電極接合体を用いて、実施例 3 の 3-5 と同様に燃料電池を組み立て、電池特性を測定した。約 10.8 mW/cm^2 の出力を得た。製作した燃料電池の電池特性を図 3 に示した。測定条件は表 2 と同じである。

発電試験後のセルを分解し、電解質膜電極接合体を観察したが、電解質膜と電極の剥離はなかった。

(実施例 6)

15 実施例 1 で得られた粉末ポリマーを前記 (iv) の方法でプロトン交換し、得られた粉末ポリマーをジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解させガラス基板上にキャストし、 150°C で4時間乾燥してポリエーテルケトン膜を得た。この膜を (v-1) 記載の方法で光架橋させた後に (vii) 記載の方法でイオン伝導度を測定したところ、伝導度は 90°C で 0.129 S/cm であった。

20 (実施例 7～27)

各種芳香族ジヒドロキシ化合物、プロトン酸基含有芳香族ジハライド化合物および芳香族ジハライド化合物の割合を変えた他は実施例 1 と同様にして、各種ポリエーテルケトン膜を作成した。得られたポリエーテルケトン膜について実施例 1 と同様にして測定した各種物性を表 3 に、イオン伝導度を測定した結果を表 4 に併せて示す。

以降の実施例において、用いた化合物のうち、以下の化合物は、以下の略号で示す。

DFBP-2S : 5, 5' -カルボニルビス (2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)

DCBP-2S : 5, 5' -カルボニルビス (2-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)

5 DNB P-2S : 5, 5' -カルボニルビス (3-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム)

SDCDPS : 5, 5' -スルホニルビス (2-クロロベンジルスルホネート) ナトリウム塩

10 SDFDPS : 5, 5' -スルホニルビス (2-フルオロベンジルスルホネート) ナトリウム塩

DFBP : 4, 4' -ジフルオロベンゾフェノン

DCBP : 4, 4' -ジクロロベンゾフェノン

DNBP : 3, 3' -ジニトロベンゾフェノン

DCDPS : 4, 4' -ジクロロジフェニルスルホン

15 DFDPS : 4, 4' -ジフルオロジフェニルスルホン

BisA : ビスフェノールA

BisF : ビスフェノールF

HQ : ヒドロキノン

DHBP : 4, 4' -ジヒドロキシビフェニル

20 DHDFS : 4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン

dMe-HQ : 2, 6-ジメチルヒドロキノン

tMe-BisA : 2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン

25 tMe-BP : 3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジヒドロキシビフェニル

tMe-MPH : 3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン

tMe-OPH: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

tMe-SPH: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド

- 5 tMe-SOPH: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

tMe-BisP: α , α' -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン

- 10 dMe-BDSA: 5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフェニルジスルホン酸ナトリウム塩

BDSA: 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム

DABP: 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン

NTDA: 1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物

- 15 3EP: 3-エチニルフェノール

4EFB: 4-エチニルフルオロベンゼン

(比較例1)

ナフィオン膜(膜厚50 μ m)(Aldrich社試薬)を用いて、実施例1の測定方法と同様にして各種物性を測定した。Tgは130℃であり、伝導

- 20 度の測定結果は表4に示す。

表 3

実施例	ジヒドロキシ化合物 g. (mol)	プロトン酸化合物 g. (mol)	ジハライド化合物 g. (mol)	収率 %	還元粘度 dl/g	ガラス転移温度 °C	5%重量減少温度 °C
7	tMe-BisA 5.69 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	90	0.76	248	372
8	DMe-HQ 2.76 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	93	1.23	不検出	384
9	DMe-HQ 2.76 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	92	0.92	不検出	394
10	tMe-BP 4.84 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	94	1.16	255	363
11	tMe-BP 4.84 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	93	1.06	不検出	327
12	tMe-MPH 5.13 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	91	1.01	不検出	332
13	tMe-MPH 5.13 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	92	0.86	不検出	326
14	tMe-OPH 5.17 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	94	1.06	不検出	346
15	tMe-OPH 5.17 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	92	0.85	不検出	352
16	tMe-SPH 5.49 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	92	0.82	不検出	343
17	tMe-SPH 5.49 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	96	0.73	不検出	346
18	tMe-SOPH 6.13 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	93	0.89	不検出	362
19	tMe-SOPH 6.13 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	94	0.71	不検出	352
20	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	95	1.01	255	358
21	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DFBP-2S 6.76 (0.016)	DFBP 0.87 (0.004)	97	0.86	277	374
22	tMe-BisA 5.69 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DCBP 2.51 (0.01)	95	0.76	不検出	351
23	DMe-HQ 2.76 (0.02)	DFBP-2S 4.22 (0.01)	DNBP 2.72 (0.01)	92	0.68	不検出	342
24	tMe-BP 4.84 (0.02)	DCBP-2S 4.55 (0.01)	DCBP 2.51 (0.01)	90	0.65	不検出	362
25	tMe-BP 4.84 (0.02)	DCBP-2S 4.55 (0.01)	DNBP 2.72 (0.01)	93	0.72	不検出	354
26	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DNBP-2S 4.76 (0.01)	DNBP 2.72 (0.01)	91	0.62	不検出	343
27	tMe-BisP 8.05 (0.02)	DNBP-2S 4.76 (0.01)	DFBP 2.18 (0.01)	94	0.69	不検出	358

表 4

実施例	伝導度 (S/cm)			
	(a) (30°C/90°C)	(b) (30°C/90°C)	(c) (30°C/90°C)	(d) (30°C/90°C)
7	0.034 / 0.082	0.095 / 0.337	0.030 / 0.091	0.054 / 0.301
8	0.029 / 0.073	0.082 / 0.296	0.021 / 0.084	0.051 / 0.245
9	0.039 / 0.098	0.102 / 0.352	0.036 / 0.103	0.062 / 0.382
10	0.018 / 0.070	0.050 / 0.155	0.020 / 0.075	0.024 / 0.139
11	0.036 / 0.089	0.098 / 0.336	0.032 / 0.095	0.059 / 0.316
12	0.020 / 0.069	0.049 / 0.150	0.018 / 0.072	0.022 / 0.140
13	0.035 / 0.091	0.096 / 0.336	0.032 / 0.094	0.055 / 0.315
14	0.021 / 0.071	0.050 / 0.148	0.016 / 0.073	0.023 / 0.138
15	0.036 / 0.090	0.098 / 0.341	0.033 / 0.095	0.056 / 0.321
16	0.023 / 0.070	0.047 / 0.158	0.017 / 0.082	0.024 / 0.139
17	0.038 / 0.092	0.099 / 0.331	0.031 / 0.097	0.054 / 0.335
18	0.021 / 0.072	0.045 / 0.162	0.015 / 0.089	0.026 / 0.135
19	0.035 / 0.095	0.096 / 0.318	0.030 / 0.093	0.055 / 0.328
20	0.014 / 0.055	0.038 / 0.132	0.012 / 0.058	0.019 / 0.122
21	0.029 / 0.074	0.088 / 0.294	0.025 / 0.086	0.043 / 0.278
22	0.017 / 0.062	0.046 / 0.145	0.016 / 0.066	0.020 / 0.129
23	0.025 / 0.070	0.079 / 0.275	0.018 / 0.081	0.049 / 0.243
24	0.019 / 0.069	0.049 / 0.152	0.019 / 0.072	0.023 / 0.135
25	0.018 / 0.065	0.045 / 0.146	0.018 / 0.076	0.031 / 0.132
26	0.012 / 0.051	0.032 / 0.126	0.011 / 0.055	0.017 / 0.120
27	0.013 / 0.050	0.030 / 0.122	0.013 / 0.058	0.018 / 0.123
比較例 1	未測定	未測定	未測定	0.020 / 0.131

表 4 より、実施例 7～27 は比較例 1 のナフイオン膜に比べて同等の優れたイオン伝導度を示し、また、T_g がナフイオン膜の 130℃ よりも十分に高く、

耐熱性が大きく向上していることが分かる。

(実施例 28)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 つ
口反応器に、tMe-BisA 5.69 g (20 mmol) および炭酸カリ
ウム 3.46 g (25 mmol) を秤取した。これにジメチルアセトアミド (DMAc)
20 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下 130℃ で 4 時間
加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、
合成例 2 で得た SDCDPS 4.91 g (10 mmol)、DFBP 2.18
g (10 mmol) および DMAc 20 ml を加え、165℃ で 20 時間反応
10 を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。得られた溶液に DMAc 60 ml を加えて
希釈した後セライト濾過した。濾液をトルエン 600 ml に排出し、析出し
たポリマー粉を濾過後、160℃ で 4 時間乾燥してポリマー粉を得た。合成結
果を表 5 に示す。

得られた粉末ポリマーを DMAc に溶解させガラス基板上にキャストし、2
15 00℃ で 4 時間乾燥してスルホン酸 Na 基を含有するポリエーテルケトン膜を
得た。得られた膜を、(v-2) に記載の方法で架橋し、スルホン酸 Na 基含
有架橋ポリエーテルケトン膜を得た。次に (iv) に記載の方法でプロトン交換
を行い、スルホン酸基含有架橋ポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可
とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記 (vii) に記載の方法でイ
20 オン伝導度を測定した結果および (viii) の方法でメタノール溶解性を測定した
結果を表 6 に示す。

(実施例 29～31)

各種芳香族ジヒドロキシ化合物および、プロトン酸基含有芳香族ジハライド
化合物と芳香族ジハライド化合物の種類および割合を変えた他は実施例 28 と
25 同様にして、各種ポリエーテルケトン粉末を得た。得られた粉末ポリマーより
キャスト膜を作成し、(v-1) に記載の方法で架橋した。更に (iv) に記載
の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸含有架橋ポリエーテルケトン膜を得

た。合成結果を表5に、得られた各種ポリエーテルケトン粉末および膜の各種物性の測定結果を表6に併せて示す。

(比較例2～4)

- 架橋基を含む化合物を使用せず、その他の条件は実施例28と同様にして芳香族ジヒドロキシ化合物および、プロトン酸基含有芳香族ジハライド化合物と芳香族ジハライドよりポリエーテル膜を作製した。得られたポリエーテルの合成結果を表5に、各種物性測定結果を表6に比較例1と併せて示す。

表5

実施例	スルホン化ジハライド化合物 g(mmol)	ジハライド化合物 g(mmol)	ジヒドロキシ化合物 g(mmol)	イオン交換基当量 ^a g/eq	収率 %	還元粘度 dl/g
28	SDCDPS 4.91(10)	DFBP 2.18(10)	tMe-BisA 5.69(20)	570	92	1.02
29	SDCDPS 2.95(6)	DFBP 3.52(14)	tMe-BisA 5.69(20)	890	94	0.99
30	SDCDPS 6.88(14)	DFBP 1.51(6)	tMe-BisA 5.69(20)	570	92	1.03
31	SDCDPS 4.91(10)	DCBP 2.51(10)	tMe-MPH 5.13(20)	540	92	1.07
比較例 2	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.87(10)	BisA 4.57(20)	550	93	1.02
比較例 3	SDCDPS 2.95(6)	DCDPS 4.02(14)	BisA 4.57(20)	840	92	1.11
比較例 4	SDCDPS 2.95(2)	DCDPS 4.02(18)	BisA 4.57(20)	1210	92	1.14

a: 計算値

表 6

実施例	ガラス転移 温度 (°C)	5%重量減少 温度 (°C)	伝導度 (S/cm) (30°C/90°C)	MeOH溶解性 (wt %)
28	不検出	391	0.069 / 0.214	4.8
29	不検出	395	0.013 / 0.106	1.2
30	不検出	393	0.072 / 0.220	4.2
31	不検出	390	0.070 / 0.235	4.1
比較例 2	204	412	0.070 / 0.247	100
比較例 3	200	410	0.013 / 0.146	49
比較例 4	198	407	0.003 / 0.019	0.7
比較例 1	130	未測定	0.020 / 0.131	未測定

表 6 より、実施例 28～31 は比較例 2、3 の架橋がないポリエーテルに比
べ、耐メタノール性が向上していることは明らかである。また、比較例 1 のナ
フイオン膜に比べてイオン伝導度は同等以上であり、T_g はナフイオン膜の 1
5 30°C よりも十分に高く、耐熱性が大きく向上していることが分かる。

(実施例 32)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 つ口反応器に、
dMe-BDSA 9.99 g (24.0 mmol) および DABP 3.40 g
(16.0 mmol) と DMAc 36.3 g を仕込み室温で攪拌し溶解させた。
10 引き続き NTDA 10.73 g (40 mmol) を DMAc 20.1 g ととも
に仕込み、室温で 24 時間攪拌した。得られたポリアミド酸ワニスの還元粘
度は 0.81 dl/g であった (DMAc)。

得られた 30.0 wt % ポリアミド酸溶液をガラス板上に塗布し、イナ
トオープンにて窒素雰囲気下常圧で 280°C まで 4 時間で昇温し 280°C で 4
15 時間保持することにより DMAc の除去およびイミド化を行った。前記 (v
2) 記載の方法にて光架橋させた後、ガラス板を水に浸して膜を剥離し、前記

(iv) 記載の方法でスルホン酸をナトリウム塩型よりフリーのプロトン酸型に戻した。得られた膜は可撓性に富み、強靱であった。この膜について、前記 (vii) に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果、前記 (viii) の方法でメタノール溶解性を測定した結果、前記 (ix) の方法でメタノール透過性を測定した結果
5 および前記 (x) の方法でイオン交換基当量を測定した結果を表 7 に示す。

(実施例 3 3)

芳香族ジアミンとして 3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリメチルベンゼン
スルホン酸ナトリウム塩 5. 96 g (24. 0 mmol) および DABP 3.
40 g (16. 0 mmol)、芳香族ジアミン仕込み用 DMAc として 26.
10 9 g を、NTDA 仕込み用の DMAc として 20. 0 g 用い、他は実施例 3 2
と同様にして重縮合を行った。還元粘度 (DMAc) は 0. 70 dl/g であ
った。得られた 30 wt% ポリアミド酸溶液より実施例 3 2 と同様にしてキャ
スト膜を作成し、光架橋、ガラス板からの膜の剥離およびプロトン交換を行っ
た。実施例 3 2 と同様に各種物性を測定した結果を表 7 に示す。

15 (実施例 3 4)

200 ml 反応容器に dMe-BDSA 8. 33 g (20. 0 mmol)、
DABP 4. 25 g (20. 0 mmol)、ピリジン 18. 8 g および溶媒と
して DMAc 100 ml を仕込んだ。無水ベンゼントリメリット酸クロリド 8.
42 g (40. 0 mmol) を DMAc 20 ml に溶かして滴下し、室温で 2
20 4 時間攪拌した。得られた反応液をセライト濾過し、濾液を全量が約 100 ml
になるまで濃縮した。実施例 3 2 と同様にしてキャスト膜を作成し、光架橋
およびプロトン交換を行った。実施例 3 2 と同様に各種物性を測定した結果を
表 7 に示す。

(実施例 3 5)

25 200 ml の 5 口反応器に、dMe-BDSA 8. 33 g (20. 0 mmol)、DMAc 120 ml、ピリジン 9. 4 g、塩化リチウム 3. 6 g
を仕込みジアミンを溶解させた。溶液を -5℃ に冷却し、3, 3'-ベンゾフ

エノンジカルボン酸クロリド 6.14 g (20.0 mmol) を DMAc 20 ml に溶かした溶液を滴下した。滴下後、室温で 24 時間攪拌した。得られた溶液を DMAc 50 ml で希釈し、セライト濾過した。この濾液をトルエン 500 ml 中に排出し、析出した重合体粉を濾過後、150℃で 4 時間乾燥して重合体粉 9.17 g (収率 70.5%) を得た。得られた重合体の還元粘度は 0.69 dl/g (DMAc) であった。

重合体 5.0 g を DMAc 20 ml に溶かし、ガラス基板上に塗布した。イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 200℃まで 4 時間で昇温し 200℃で 4 時間保持することにより DMAc を除去した。実施例 32 と同様にして光架橋、膜の剥離およびプロトン交換を行った。この膜について各測定を行った結果を表 7 に示す。

(実施例 36)

芳香族ジアミンとして dMe-BDSA 4.16 g (10.0 mmol) およびビス (3, 5, -ジメチルー 4-アミノフェニル) メタン 2.54 g (10.0 mmol) の混合物を用い、他は実施例 35 と同様にして光架橋性スルホン化ポリアミドの合成を行った。収量は 8.10 g (収率 71.1%)、還元粘度は 0.74 dl/g (DMAc) であった。実施例 35 と同様にしてキャスト膜を作成し、光架橋およびプロトン交換後、各測定を行った。結果を表 7 に示す。

20 (実施例 37)

芳香族ジアミンとして dMe-BDSA 4.16 g (10.0 mmol) および DABP 2.12 g (10.0 mmol) の混合物を、ジカルボン酸クロリドとしてテレフタル酸クロリド 4.06 g (20.0 mmol) を用い、他は実施例 35 と同様にして光架橋性スルホン化ポリアミドの合成を行った。収量は 6.60 g (収率 74.2%)、還元粘度は 0.64 dl/g (DMAc) であった。実施例 35 と同様にしてキャスト膜を作成し、光架橋およびプロトン交換後、各測定を行った。結果を表 7 に示す。

(実施例 38)

窒素導入管、温度計、冷却管及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 口反応器に 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル二塩酸塩 7.23 g (25.0 mmol)、ポリリン酸 120 g を入れ 200°C で 1 時間攪拌した。テトラメチルテレフタル酸 2.78 g (12.5 mmol)、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸 3.38 g (12.5 mmol) を加え 200°C で 1 時間攪拌した。反応溶液をイオン交換水 2000 ml 中に排出し、析出した重合体を水およびメタノールで洗浄した。160°C で 4 時間乾燥して重合体粉 7.83 g (収率 77.1%) を得た。

- 10 窒素導入管、冷却管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた 100 ml の 5 口反応器にこの重合体 6.00 g を仕込み濃硫酸 40 ml に溶かした。クロスルホン酸 5 ml を滴下し、滴下後室温で 6 時間攪拌した。反応液を 400 ml のイオン交換水に投入し、析出した重合体をイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナートオープンにて窒素雰囲気下 100°C で 6 時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリベンゾオキサゾール 5.75 g を得た。得られた重合体の還元粘度は 0.65 dl/g (DMAc) であった。

- 15 重合体 5.0 g を DMAc 18 ml に溶かした溶液をガラス板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 150°C まで 4 時間で昇温し 150°C で 4 時間保持することにより DMAc を除去した。得られたキャスト膜を実施例 32 と同様に光架橋させ、膜を剥離した。得られた膜の測定結果を表 7 に示す。

(合成例 4)

- 25 DFBP 8.73 g (40 mmol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン 9.13 g (40 mmol)、および炭酸カリウム 6.91 g (50 mmol) を実施例 1 と同様にして DMSO 80 ml とトルエン 60 ml を加えて 130°C で 4 時間加熱攪拌し、150°C でトルエンを留去した後、引き続き、160°C で 10 時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得

られた溶液にDMSO 200 mlを加えて希釈した後、セライト濾過した。
この重合体溶液をメタノール 800 mlに排出し、析出した重合体粉を濾過
後、160℃で4時間乾燥して重合体粉13.3 g (収率 82%)を得た。
得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は 1.14 dl/g (DMSO)

5 であつた。

(実施例39)

窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた50 ml反応容器に
合成例4で合成したポリエーテルケトン5.01 gおよび濃硫酸20 mlを仕
込み溶解させた。窒素雰囲気下クロロスルホン酸1.39 gを滴下し、滴下後
10 室温で6時間攪拌した。反応液を300 mlのイオン交換水に投入し、析出し
た重合体をイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナートオーブン
にて窒素雰囲気下100℃で6時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリエー
テルエーテルケトン5.02 gを得た。

得られた粉末ポリマーをDMSOに溶解させガラス基板上にキャストし、1
15 50℃で4時間乾燥してスルホン酸基含有ポリエーテルケトン膜を得た。得ら
れた膜は可とう性に富み、強靱であつた。得られた膜を、前記(v-2)に記
載の方法で架橋し、スルホン酸基含有架橋ポリエーテルケトン膜を得た。得ら
れた膜は可とう性に富み、強靱であつた。この膜について、実施例32と同様
にして各種物性を測定した結果を表7に示す。

20 また、実施例1の(e)と同様にして、得られたスルホン酸基含有架橋ポリ
エーテルケトン膜のスルホン酸基脱離による重量減少開始温度を測定したとこ
ろ235℃であつた。

(実施例40)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた100 mlの5つ口反応器に合成
25 例4で合成したポリエーテルケトン4.06 gおよびプロパンサルトン2.4
5 g (0.02 mol) ニトロベンゼン10 mlを仕込んだ。攪拌しながら無
水塩化アルミニウム2.9 g (0.022 mol)を投入した。210℃で8

時間加熱した。次いで、反応物を5mlの濃塩酸を添加した氷水100mlに注ぎ、反応を停止させた。反応溶液を200mlの蒸留水に滴下してポリマーを析出させ、濾過後蒸留水で洗浄した。150℃にて一晚減圧乾燥した。

実施例39と同様にしてキャスト膜を作製し光架橋を行った。実施例32と同様に
5 同様にして各種物性を測定した結果を表7に示す。

(実施例41)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた5つ口反応器に、
DFBP 4.36 g (0.02 mol)、合成例3で得られた2, 2-ビス[3,
5-ビス(スルホメチル)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンナトリウム塩、
10 3.46 g (0.005 mol)、tMe-BisF 3.85 g (0.015
mol) および炭酸カリウム3.46 g (0.025 mol) を秤取した。こ
れにDMSO 50 ml とトルエン30 ml を加え、130℃で4時間加熱し、
生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、160℃で
14時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。溶液にDMSO 20 ml を
15 加えて希釈した後濾過した。このポリマー溶液をトルエン400 ml に排出し、
アセトン400 ml 中で粉碎洗浄した。ポリマー粉を濾過後、160℃で4時
間乾燥してアルキルスルホン酸基含有ポリエーテルケトン粉7.17 g (収率
66%) を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は0.68 dl /
g (DMSO) であった。

20 実施例39と同様にしてキャスト膜を作製し光架橋後、(iv) 記載の方法で
プロトン交換を行った。実施例32と同様にして各種物性を測定した結果を表
7に示す。

(実施例42)

芳香族ジハロゲン化合物としてDFBP 4.36 g (0.02 mol) スル
25 ホン化ジオールとして2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム塩
2.19 g (0.01 mol)、テトラメチルヒドロキノン1.66 g (0.
01 mol) を用い、他は実施例41と同様にして重合および後処理を行った。

収量は5.79 g (収率78%)、還元粘度は0.89 dl/g (DMSO)であった。

実施例41と同様にしてキャスト膜を作製し光架橋およびプロトン交換を行った。実施例32と同様にして各種物性を測定した結果を表7に示す。

- 5 また、実施例1の(e)と同様にして、得られたスルホン酸基含有架橋ポリエーテルケトン膜のスルホン酸基脱離による重量減少開始温度を測定したところ239℃であった。

(比較例5)

- 10 芳香族ジアミンとしてBD SA 9.32 g (24.0 mmol) および4,4'-ジアミノビフェニル2.95 g (16.0 mmol)、芳香族ジアミン仕込み用DMAcとして31.2 g およびNTDA仕込み時のDMAcを20.0 g とし、他は実施例32と同様にして重縮合を行った。ポリアミド酸前駆体の還元粘度(DMAc)は0.75 dl/gであった。得られた30wt%ポリアミド酸溶液より実施例32と同様にしてスルホン化ポリイミドのキャスト
- 15 膜を作成し光架橋およびプロトン交換を行った。実施例32と同様に各種物性を測定した結果を表7に示す。

(比較例6)

- 20 芳香族ジアミンとしてBD SA 6.89 g (20.0 mmol) を用い、他は実施例34と同様にして重縮合を行い、スルホン化ポリアミド粉7.27 g (収率67.2%)を得た。得られた重合体の還元粘度は0.62 dl/g (DMAc)であった。

乾燥温度を170℃とし他は実施例35と同様にしてキャスト膜を作成し光架橋およびプロトン交換を行った。実施例32と同様に各種物性を測定した結果を比較例1と併せて表7に示す。

表 7

実施例	イオン交換 基当量 ($\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$)	膜厚 (μm)	90°Cにおける イオン伝導度 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	MeOH 溶解性 (wt%)	MeOH 透過性 ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)
32	450	51	0.14	3.1	3.2
33	760	47	0.07	0.7	2.1
34	450	44	0.06	4.2	3.8
35	300	52	0.08	7.8	6.2
36	550	48	0.06	2.9	3.0
37	420	48	0.06	4.0	4.3
38	460	46	0.10	5.4	4.2
39	570	54	0.19	3.0	4.1
40	710	51	0.15	1.0	3.4
41	530	55	0.23	1.8	4.2
42	720	52	0.12	2.4	3.3
比較例 5	430	49	0.09	23.6	17.1
比較例 6	270	48	溶解のため 測定不能	58	溶解のため 測定不能
比較例 1	1100	50	0.13	0	11.7

実施例 32～42 は比較例 5、6 の架橋していない重合体に比べ、メタノール溶解性が小さい、即ち耐メタノール性が大きく向上していることは明らかである。また、比較例 1 のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同程度のオーダーであるがメタノール透過性は低いことが分かる。

また、実施例 28、30、31、39、41 のイオン交換基当量が 400～600 $\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$ であるスルホン酸基含有ポリエーテル架橋膜と、同程度のイオン交換基当量である実施例 32、34、36、37、38 のスルホン酸基含有ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアゾール架橋膜を比較す

ると、90℃におけるイオン伝導度はポリエーテル架橋膜の方が高く本発明の燃料電池用プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂としてより好まじいことが分かる。

(合成例5)

- 5 窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた500ml反応容器にポリエーテルエーテルケトン(Victrax社製PEEK450P)50gおよび濃硫酸200mlを仕込み溶解させた。窒素雰囲気下クロロスルホン酸70mlを滴下し、滴下後室温で6時間攪拌した。反応液を3000mlのイオン交換水に投入し、析出した重合体をイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナートオープンにて窒素雰囲気下100℃で6時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン68.1gを得た。得られたプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのうち、50gをNaOHで処理しNa塩型スルホン化ポリエーテルエーテルケトンにした。
- 10

(合成例6)

- 15 窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた200mlの5つ口反応器に、BD SA 15.53g(40.0mmol)とDMAc 46.1gを仕込み攪拌して溶解させた。3,3',4,4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノン二無水物12.89g(40.0mmol)およびDMAc 20.3gを仕込み、室温で24時間攪拌した。得られた30.0wt%アミド酸ワニスの還元粘度は0.72dl/gであった(DMAc)。
- 20

(合成例7)

- 窒素導入管、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び攪拌装置を備えた200mlの5つ口反応器にBD SA 7.77g(20.0mmol)、DMAc 70ml、ピリジン4.7g、塩化リチウム1.8gを仕込みジアミンを溶解させた。溶液を-5℃に冷却し、3,3'-ベンゾフェノンジカルボン酸クロリド6.14g(20.0mmol)をDMAc 20mlに溶かした溶液を滴下した。滴下後、室温で24時間攪拌した。得られた溶液をDMAc 50
- 25

mlで希釈し、セライト濾過した。この濾液をトルエン 500 ml中に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 8.52 g (収率71%)を得た。得られた重合体の還元粘度は 0.85 dl/g (DMAc)であった。

5 (合成例8)

DFBP 4.36 g (20 mmol)、tMe-BisA 5.69 g (20 mmol)、および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol)を実施例1と同様にDMSO 40 mlとトルエン 30 mlを加え、窒素雰囲気下で130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150℃でトルエンを留去した。引き続き、160℃で10時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液にDMSO 100 mlを加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 400 mlに排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 7.77 g (収率84%)を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は 1.06 dl/g (DMSO)であった。

(合成例9)

DCDPS 11.48 g (40 mmol)、tMe-BisA 11.38 g (40 mmol)、および炭酸カリウム 6.92 g (50 mmol)を秤取し、合成例5と同様にDMAc 80 mlとトルエン 60 mlを加え130℃で4時間加熱攪拌しトルエンを留去した。引き続き、160℃で10時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液にDMAc 150 mlを加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 600 mlに排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 16.34 g (収率82%)を得た。得られたポリエーテルの還元粘度は 0.85 dl/g (DMAc)であった。

(合成例10)

ジアミンとして 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニル

ジアミン 9.61 g (40 mmol)、ジアミンを溶かす溶媒としてDMAc 29.9 g、テトラカルボン酸二無水物として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 10.81 g (40.0 mmol)、テトラカルボン酸二無水物を洗い込む溶媒としてDMAc 18.2 gを用い、その他
5 の条件は合成例6と同様にして29.8 wt%ポリアミド酸ワニスを調製した。得られたポリアミド酸の還元粘度は0.66 dl/g (DMAc)であった。

(合成例11)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた200 mlの5つ口反応器に2,
10 2-ビス[(4-フルオロフェニル)ベンゾオキサゾール-6-イル]ヘキサフルオロプロパン 11.48 g (20 mmol)、テトラメチルヒドロキノン 3.32 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol)を仕込んだ。これにN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 40 mlとトルエン 30 mlを加え、窒素雰囲気下で130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150℃に昇温してトルエンを留去した。引き続き、
15 180℃で20時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液にNMP 100 mlを加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 400 mlに排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 7.84 g (収率56%)を得た。得られたポリベン
20 ゴキサゾール粉の還元粘度は0.59 dl/g (NMP)であった。

(合成例12)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた500 mlの5つ口反応器に、DFBP 17.46 g (80 mmol)、BisA 18.26 g (80 mmol)、および炭酸カリウム 13.84 g (100 mmol)仕
25 込んだ。これにDMSO 160 mlとトルエン 120 mlを加え、窒素雰囲気下で130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150℃でトルエンを留去した。引き続き、160℃で10時間反応を行い、粘稠

な重合体溶液を得た。得られた溶液にDMSO 200mlを加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をメタノール 1000mlに排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 28.2g (収率 87%) を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は 0.96 dl/g (DMSO) であった。

(合成例13)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた 200ml の 5つ口反応器に、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン 7.05g (40.0mmol) と DMAc 30.4g に仕込み攪拌して溶解させた。3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノン二無水物 12.89g (40.0mmol) およびDMAc 16.2g を仕込み、室温で 24時間攪拌した。得られた 30.0wt%アミド酸ワニスの還元粘度は 0.71 dl/g であった (DMAc)。

(合成例14)

窒素導入管、温度計、滴下ロート、還流冷却器及び攪拌装置を備えた 200ml の 5つ口反応器に、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン 4.97g (20.0mmol)、DMAc 70ml、ピリジン 4.7g、塩化リチウム 1.8g を仕込みジアミンを溶解させた。溶液を -5℃に冷却し、3, 3'-ベンゾフェノンジカルボン酸クロリド 6.14g (20.0mmol) をDMAc 20ml に溶かした溶液を滴下した。滴下後、室温で24時間攪拌した。得られた溶液をDMAc 50ml で希釈し、セライト濾過した。この濾液をメタノール 500ml 中に排出し、析出した重合体粉を濾過後、160℃で4時間乾燥して重合体粉 7.14g (収率74%) を得た。得られた重合体の還元粘度は 0.72 dl/g (DMAc) であった。

(実施例43)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 200ml の 5つ口反応器に、DFBP-2S 8.45g (20mmol)、tMe-Bis

- A 5.69 g (20 mmol)、および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) 仕込んだ。これにDMSO 40 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下で 130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、150℃でトルエンを留去した。引き続き、160℃で10時間反応を行い、
- 5 粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液にDMSO 100 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をトルエン 400 ml に排出し、析出した重合体をアセトンで洗浄した。得られた重合体粉を160℃で4時間乾燥して重合体粉 10.53 g (収率79%) を得た。得られたスルホン化ポリエーテルケトン粉の還元粘度は 0.78 dl/g (DMSO、35℃)
- 10 であった。

実施例41と同様にして、得られたポリマー粉末よりキャスト膜を作製し光架橋およびプロトン交換を行った。この光架橋膜のイオン交換基当量は320 g·eq⁻¹であった。また、メタノール溶解性を(viii)記載の方法で測定したところ10.5 wt%であった。

15 (合成例15)

- 窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 300 ml の 5 口反応器に、tMe-BisA 5.69 g (20 mmol)、および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) 秤取した。これにDMAc 20 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下130℃で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、SDCDPS 9.82 g (20 mmol)、およびDMAc 20 ml を加え、165℃で20時間反応を行い、粘稠な重合体溶液を得た。得られた溶液にDMAc 40 ml を加えて希釈した後、セライト濾過した。この重合体溶液をトルエン 400 ml に排出し、析出した重合体をトルエンで洗浄した。得られた重合体粉末を
- 20 160℃で4時間乾燥して重合体粉 10.96 g (収率78%) を得た。得られたポリエーテルの還元粘度は 0.62 dl/g (DMAc) であった。
- 25

(合成例16)

ジアミンとして dMe-BDSA 19.30 g (40 mmol)、ジアミンを溶かすための溶媒としてDMAc 50.00 g、テトラカルボン酸二無水物としてNTDA 10.73 g (40.0 mmol)、テトラカルボン酸二無水物を洗い込む溶媒としてDMAc 20.07 gを用い、その他の条件は
5 合成例13と同様にして 30.0 wt%ポリアミド酸ワニス調製した。得られたポリアミド酸の還元粘度は0.74 dl/g (DMAc)であった。

(合成例17)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた1000 mlの5
つ口反応器に、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) 12
10 gをクロロホルム200 gに溶かし、室温で攪拌しながら10 wt%クロロスルホン酸クロロホルム溶液500 gを滴下した。沈殿物を濾別し、ジクロロメタンで洗浄した。イナートオープンにて窒素雰囲気下100℃で6時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリフェニレンオキシド15.11 gを得た。得られたプロトン型スルホン化ポリフェニレンオキシドをNaOHで処理しNa型
15 スルホン化ポリフェニレンオキシドにした。

(合成例18)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた200 mlの5つ口反応器に3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル二塩酸塩7.23 g、ポリリン酸120 gを入れ200℃で1時間攪拌した。2,5-ジメチルテレフ
20 タル酸4.15 gを加え200℃で1時間攪拌した。反応溶液をイオン交換水2000 ml中に排出し、析出した重合体を水およびメタノールで洗浄した。160℃で4時間乾燥して重合体粉6.21 g (収率79%)を得た。窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた100 mlの5つ口反応器にこの重合体6.00 gを仕込み濃硫酸40 mlに溶かした。クロロスルホン酸5 mlを滴下し、滴下後室温で6時間攪拌した。反応液を400 mlのイ
25 オン交換水に投入し、析出した重合体をイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナートオープンにて窒素雰囲気下100℃で6時間乾燥させてプ

ロトン型スルホン化ポリベンゾオキサゾール 6.44 g を得た。得られた重合体の還元粘度は 0.91 dl/g (DMAc) であった。

(実施例 44)

- 合成例 5 で合成した Na 型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 4.86 g、合成例 8 で合成したポリエーテルケトン 4.62 g を DMSO 20 ml に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 200℃まで 4 時間で昇温し 200℃で 4 時間保持することにより DMSO を除去した。(v-2) に記載の方法にて光架橋させた後、ガラス板を水に浸して膜を剥離し、(iv) に記載の方法でスルホン酸をナトリウム塩型よりフリーのプロトン酸型に戻した。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記 (vii) に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果、および (viii) の方法でメタノール溶解性を測定した結果、前記 (ix) の方法でメタノール透過性を測定した結果および前記 (x) の方法でイオン交換基当量を測定した結果を表 8 に示す。

15 (実施例 45)

Na 型スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを 3.40 g、ポリエーテルケトンを 6.01 g とし、それ以外は実施例 44 と同様にして光架橋膜を作成した。測定結果を表 8 に示す。

(実施例 46)

- 20 ポリエーテルケトンの代わりに合成例 8 で合成したポリエーテル 4.98 g を用い、それ以外は実施例 44 と同様にして光架橋膜を作成した。測定結果を表 8 に示す。

(実施例 47)

- 25 合成例 6 で合成したスルホン化ポリアミド酸の 30% DMAc 溶液 18.95 g および合成例 10 で合成したポリアミド酸の 29.8% DMAc 溶液 13.70 g を混合した。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 300℃まで 4 時間で昇温し 300℃で 4

時間保持することによりDMA c 除去および熱イミド化を行った。実施例 4 4 と同様に光架橋、プロトン交換を行い得られた光架橋膜の測定を行った。結果を表 8 に示す。

(実施例 4 8)

- 5 合成例 7 で合成したスルホン酸ナトリウム塩型のポリアミド 6. 0 0 g、および合成例 1 0 で合成した 2 9. 8 w t %ポリアミド酸ワニス 1 7. 1 3 g およびDMA c 1 5 m l を混合溶解した。この混合溶液をガラス基板上にキャストし、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 3 0 0 °C まで 4 時間で昇温し 3 0 0 °C で 4 時間保持することによりDMA c を除去した。実施例 4 4 と同様に光架橋、プロトン交換および測定を行った。結果を表 8 に示す。

(実施例 4 9)

- 合成例 5 で合成したNa 型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 4. 8 6 g および合成例 1 1 で合成したポリベンゾオキサゾール 7. 0 0 g をNMP 2 5 m l に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 2 2 0 °C まで 4 時間で昇温し 2 2 0 °C で 4 時間保持することによりNMP を除去した。実施例 4 4 と同様に光架橋、プロトン交換および測定を行った。結果を表 8 に示す。

(実施例 5 0)

- 20 合成例 1 2 で合成したポリエーテルケトン 4. 0 6 g および実施例 4 3 で合成したNa 塩型スルホン化ポリエーテルケトン 6. 6 7 g をDMSO 2 5 m l に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 2 0 0 °C まで 4 時間で昇温し 2 0 0 °C で 4 時間保持することによりDMSO を除去した。(v - 2) 記載の方法にて光架橋させた後、ガラス板を水に浸して膜を剥離し、(iv) 記載の方法でプロトン交換した。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記 (vii)、(viii)、
25 (x) 記載の方法で物性を測定した結果を表 8 に示す。

(実施例 5 1)

ポリエーテルケトン を 4.88 g、Na 塩型スルホン化ポリエーテルケトン を 5.33 g とし、それ以外は実施例 50 と同様にして光架橋膜を作成した。測定結果を表 8 に示す。

(実施例 52)

- 5 Na 塩型スルホン化ポリエーテルケトンの代わりに合成例 15 で合成した Na 塩型スルホン化ポリエーテル 7.03 g を用い、それ以外は実施例 50 と同様にして光架橋膜を作成した。測定結果を表 8 に示す。

(実施例 53)

- 10 合成例 13 で合成したポリアミド酸の 30.0% DMAc 溶液 19.00 g および合成例 16 で合成したスルホン化ポリアミド酸の 30.0% DMAc 溶液 22.90 g を混合した。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で、300℃まで4時間で昇温し 300℃で4時間保持することにより DMAc 除去および熱イミド化を行った。実施例 50 と同様に光架橋、プロトン交換を行い得られた光架橋膜の各種測定を行なった。結果を表 8 に示す。

(実施例 54)

- 20 合成例 14 で合成したポリアミド 4.83 g、および合成例 16 で合成した 30.0 wt% スルホン化ポリアミド酸ワニス 22.91 g および DMAc 15 ml を混合溶解した。この混合溶液をガラス基板上にキャストし、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 300℃まで4時間で昇温し 300℃で4時間保持することにより DMAc を除去した。実施例 50 と同様に光架橋、プロトン交換および各種測定を行なった。結果を表 8 に示す。

(実施例 55)

- 25 合成例 12 で合成したポリエーテルケトン 4.06 g および合成例 17 で合成した Na 塩型スルホン化ポリフェニレンオキシド 3.87 g を DMSO 25 ml に溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で 200℃まで4時間で昇温し 200℃で4時間保持する

ことによりDMSOを除去した。実施例50と同様に光架橋、プロトン交換および測定を行った。結果を表8に示す。

(実施例56)

合成例12で合成したポリエーテルケトン4.06gおよび合成例18で合成したスルホン化ポリベンゾオキサゾール4.11gをDMSO 25mlに溶かした。この混合溶液をガラス基板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気常圧で140℃まで4時間で昇温し140℃で4時間保持することによりDMSOを除去した。実施例50と同様に光架橋および各種測定を行った。結果を表8に示す。

10 (比較例7)

合成例5のプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 5.01gをDMAc 15mlに溶解させ、ガラス板上に塗布した。イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で室温より140℃まで4時間で昇温し140℃で4時間保持することによりDMAcを除去した。ガラス板をトルエンに浸して膜を剥離し、140℃で乾燥した。測定結果を表8に示す。

15

(比較例8)

tMe-BisAの代わりにBisA 4.57g (20mmol)を用い、その他は合成例8と同様にしてポリエーテルケトンを合成し、重合体粉6.98g (収率86%)を得た。還元粘度は1.16dl/g (DMAc)であった。得られたポリエーテルケトン4.06gおよび合成例5のプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン4.43gをDMAc 20mlに溶解させ、比較例7と同様にしてキャスト膜を作成した。測定結果を表8に示す。

20

(比較例9)

前記合成例5のプロトン型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン3.50gおよび合成例12のポリエーテルケトン5.00gをDMSO 20mlに溶解させ、比較例7と同様にしてキャスト膜を作成した。測定結果を表8に示す。

25

す。

なお、比較を容易にするために、前記比較例 1 でナフィオン膜を用いて測定した結果を表 8 にも示した。

表 8

実施例	イオン交換 基当量 ($\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$)	90°Cにおける イオン伝導度 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	MeOH 溶解性 (wt %)	MeOH 透過性 ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
44	470	0.28	5.7	3.6
45	630	0.16	2.5	2.2
46	490	0.25	6.2	4.2
47	560	0.09	1.5	2.8
48	540	0.08	1.7	2.4
49	600	0.11	2.4	1.7
50	520	0.21	4.4	3.2
51	620	0.15	2.7	2.7
52	530	0.19	5.0	4.0
53	590	0.11	1.9	2.1
54	550	0.07	1.4	3.1
55	530	0.17	3.2	7.5
56	680	0.10	2.4	4.1
比較例 7	230	溶解のため 測定不能	100	溶解のため 測定不能
比較例 8	440	溶解のため 測定不能	68	溶解のため 測定不能
比較例 9	560	溶解のため 測定不能	48.2	溶解のため 測定不能
比較例 1	1100	0.13	0	11.7

実施例 44～56 は比較例 7、8 および 9 の架橋がない重合体に比べ、メタノール溶解性が小さい、即ち耐メタノール性が大きく向上していることは明らかである。また、比較例 1 のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同程度のオーダーであるがメタノール透過性は低いことが分かる。

5 (実施例 57)

実施例 44 と同様に、合成例 5 で合成した Na 型スルホン化ポリエーテルエーテルケトン 4.86 g、合成例 8 で合成したポリエーテルケトン 4.62 g を DMSO 20 ml に溶かした。この混合溶液より架橋方法を (viii) 記載の熱架橋とした他は実施例 44 と同様にしてキャスト、プロトン交換を行い、イオン伝導性高分子膜を作製した。この膜について実施例 44 と同様に各種物性を測定したところ、イオン交換基当量 $450 \text{ g} \cdot \text{eq}^{-1}$ 、 90°C のイオン伝導度 $0.26 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、メタノール溶解性 6.0 wt %、メタノール透過性 $3.1 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。

(実施例 58)

15 窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 つ口反応器に、BisA 4.34 g (19 mmol)、3EP 0.24 g (2 mmol) および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) 秤取した。これに DMAc 20 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下 130°C で 4 時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、
20 合成例 2 で得た SDCDPS 4.91 g (10 mmol)、DCDPS 2.87 g (10 mmol) および DMAc 20 ml を加え、 165°C で 20 時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。得られた溶液に DMAc 60 ml を加えて希釈した後セライト濾過した。このポリマー溶液をトルエン 600 ml に排出し、析出したポリマー粉を濾過後、 160°C で 4 時間乾燥してポリマー粉
25 9.69 g (収率 89%) を得た。得られたポリエーテル粉の還元粘度は 0.82 dl/g (DMAc)、ガラス転移温度は 205°C 、5% 重量減少温度は 412°C であった。

得られた粉末ポリマーをDMA cに溶解させガラス基板上にキャストし、200℃で4時間乾燥してスルホン酸Na基を含有するポリエーテル膜を得た。得られた膜を(vi)に記載の方法で架橋し、次に(iv)に記載の方法でプロトン交換を行いスルホン酸基含有架橋ポリエーテル膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記(vii)に記載の方法でイオン伝導度を測定した結果および(viii)の方法でメタノール溶解性を測定した結果を表9に示す。

(実施例59～68)

各種芳香族ジヒドロキシ化合物および、プロトン酸基含有芳香族ジハライド化合物と芳香族ジハライド化合物、架橋基を含む化合物の種類および割合をかえて各種ポリエーテル粉末を得た。得られた粉末ポリマーよりキャスト膜を作成し、(vi)に記載の方法で架橋した。更に(iv)に記載の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸含有ポリエーテル架橋膜を得た。合成結果を表9に、各種物性の測定結果を表10に併せて示す。

表 9

実施例	スルホン化ジハ イト化合物 g(mmol)	ジハイト化 合物 g(mmol)	ジ・イト・ジ 化合物 g(mmol)	架橋基含有 化合物 g(mmol)	イオン交換 基当量 ^a g/eq	収率 %	還元 粘度 dl/g
58	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.87(10)	BisA 4.34(19)	3EP 0.24(2)	520	89	0.82
59	SDCDPS 2.95(6)	DCDPS 4.02(14)	BisA 4.34(19)	3EP 0.24(2)	820	88	0.92
60	SDCDPS 6.88(14)	DCDPS 1.72(6)	BisA 4.34(19)	3EP 0.24(2)	400	88	0.73
61	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.87(10)	DHDPS 4.76(19)	3EP 0.24(2)	540	90	0.91
62	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.87(10)	HQ 2.09(19)	3EP 0.24(2)	400	87	0.68
63	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.87(10)	DHBP 3.54(19)	3EP 0.24(2)	480	92	0.92
64	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.87(10)	BisF 4.53(19)	3EP 0.24(2)	500	90	0.84
65	SDFDPS 4.58(10)	DCDPS 2.87(10)	BisA 4.34(19)	3EP 0.24(2)	520	89	0.85
66	SDCDPS 4.91(10)	DFDPS 2.54(10)	BisA 4.34(19)	3EP 0.24(2)	520	84	0.88
67	SFCDPS 4.58(10)	DFDPS 2.54(10)	BisA 4.34(19)	3EP 0.24(2)	520	89	0.88
68	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.58(9)	BisA 4.57(20)	4EFB 0.34(2)	520	91	0.96
比較例 2	SDCDPS 4.91(10)	DCDPS 2.87(10)	BisA 4.57(20)	無し	550	93	1.02
比較例 3	SDCDPS 2.95(6)	DCDPS 4.02(14)	BisA 4.57(20)	無し	840	92	1.11
比較例 4	SDCDPS 2.95(2)	DCDPS 4.02(18)	BisA 4.57(20)	無し	1210	92	1.14

a: 計算値

表 1 0

実施例	ガラス転移 温度 (°C)	5%重量減少 温度 (°C)	伝導度 (S/cm) (30°C/90°C)	MeOH 溶解性 (wt %)
58	205	412	0.073 / 0.232	2.2
59	201	406	0.010 / 0.139	0.4
60	不検出	415	0.102 / 0.325	10.2
61	208	416	0.084 / 0.227	2.6
62	不検出	401	0.098 / 0.264	8.0
63	不検出	413	0.091 / 0.232	2.0
64	202	410	0.089 / 0.240	2.8
65	204	410	0.078 / 0.233	2.1
66	205	414	0.075 / 0.235	2.1
67	205	412	0.083 / 0.244	1.8
68	206	412	0.081 / 0.230	2.0
比較例 2	204	412	0.070 / 0.247	100
比較例 3	200	410	0.013 / 0.146	49
比較例 4	198	407	0.003 / 0.019	0.7
比較例 1	130	未測定	0.020 / 0.131	未測定

表 1 0 より、実施例 5 8 ～ 6 8 は比較例 2、3 の架橋がないポリエーテルに
 比べ、耐メタノール性が向上していることは明らかである。また、比較例 1 の
 ナフイオン膜に比べてイオン伝導度は同等以上であり、T_g はナフイオン膜の
 130℃よりも十分に高く、耐熱性が大きく向上していることが分かる。

(実施例 6 9)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた 200 ml の 5 つ
 口反応器に、DFBP-2S 4.22 g (10 mmol)、DFBP 2.18
 g (10 mmol)、BisA 4.34 g (19 mmol)、3EP 0.24 g
 (2 mmol) および炭酸カリウム 3.46 g (25 mmol) 秤取した。こ
 れに DMSO 40 ml とトルエン 30 ml を加え、窒素雰囲気下 130℃で 4

時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、 160°C で20時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。得られた溶液にDMSO 60 mlを加えて希釈した後セライト濾過した。このポリマー溶液をトルエン 600 mlに排出し、析出したポリマー粉を濾過後、 160°C で4時間乾燥してポリマー粉 8.65 g (収率 85%)を得た。得られたポリエーテル粉の還元粘度は 0.76 dl/g (DMSO)であった。

得られた粉末ポリマーをDMSOに溶解させガラス基板上にキャストし、 200°C で4時間乾燥してスルホン酸Naを含有するポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜を、(vi)に記載の方法で熱架橋し、次に(iv)に記載の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸含有ポリエーテルケトン架橋膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、前記(vii)、(viii)、(ix)の方法で各種物性を測定した結果を表11に示す。

(実施例70)

DFBP-2Sを5.07 g (12 mmol)、DFBPを1.75 g (8 mmol)とし、他の条件は実施例69と同様にして重合および後処理を行った。ポリマー粉 8.68 g (収率 82%)を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は 0.72 dl/g (DMSO)であった。実施例69と同様にキャスト膜を作成し熱架橋後、プロトン交換を行った。実施例69と同様にして各種物性を測定した結果を表11に記す。

(実施例71)

BisAを4.57 g (20 mmol)、DFBPを1.96 g (9 mmol)、3EPの代わりに4EFB 0.24 g (2 mmol)を用い、他は実施例69と同じ条件で重合および後処理を行った。ポリマー粉 8.36 g (収率 82%)を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は 0.74 dl/g (DMSO)であった。実施例69と同様にキャスト膜を作成し熱架橋後、プロトン交換を行った。実施例69と同様にして各種物性を測定した結果を表11に記す。

(実施例 7 2)

BisAを3.42 g (15 mmol)、3EPの代わりに2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)プロパン1.54 g (5 mmol)を用い、他は実施例69と同じ条件にして重合および後処理を行った。ポリマー粉
5 8.66 g (収率82%)を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は0.94 dl/g (DMSO)であった。実施例69と同様にキャスト膜を作成し熱架橋後、プロトン交換を行った。実施例69と同様にして各種物性を測定した結果を表11に記す。

(実施例 7 3)

10 窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた200 mlの5つ口反応器に、BD SA 9.32 g (24.0 mmol) および4,4'-ジアミノジフェニルスルホン3.97 g (16.0 mmol)とDMAc 35.7 gを仕込み室温で攪拌し溶解させた。引き続きNTDA 10.19 g (38 mmol) および無水マレイン酸0.39 g (4 mmol)をDMAc 20.0 gとともに仕
15 込み、室温で24時間攪拌した。得られたポリアミド酸ワニスの還元粘度は0.96であった(DMAc)。

得られた30.0重量%ポリアミド酸溶液をガラス板上に塗布し、イナー
トオープンにて常圧の窒素雰囲気下で室温より280℃まで4時間で昇温後2
80℃で4時間保持することによりDMAcの除去、イミド化および熱架橋を
20 行った。ガラス板を水に浸して膜を剥離し、(iv)記載の方法でプロトン交換した。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜について、実施例69と同様にして各種物性を測定した結果を表11に記す。

(実施例 7 4)

無水マレイン酸の代わりに3-エチニルフタル酸無水物0.69 g (4 mm
25 ol)を用い、NTDAの仕込みに使用するDMAcを20.7 gとし、他の条件は実施例73と同様にしてポリアミド酸ワニスを作成した。ポリアミド酸ワニスの還元粘度は0.93であった(DMAc)。

実施例 7 3 と同様に、ポリアミド酸溶液をガラス板上に塗布し、DMAc の除去、イミド化および熱架橋を行った。キャスト膜を剥離後、プロトン交換し、各種物性を測定した。測定結果を表 1 1 に記す。

(実施例 7 5)

- 5 200 ml の 5 つ口反応器に、BD SA 7.77 g (20.0 mmol)、DMAc 120 ml、ピリジン 9.4 g、塩化リチウム 3.6 g を仕込みジアミンを溶解させた。溶液を -5°C に冷却し、3, 3' -ベンゾフェノンジカルボン酸クロリド 5.84 g (19.0 mmol) および 3 -エチニル安息香酸クロリド 0.33 g (2 mmol) を DMAc 20 ml に溶かした
- 10 溶液を滴下した。滴下後、室温で 24 時間攪拌した。得られた溶液を DMAc 50 ml で希釈し、セライト濾過した。この濾液をトルエン 500 ml 中に排出し、析出したポリマー粉を濾過後、 150°C で 4 時間乾燥してポリマー粉 8.85 g (収率 71%) を得た。得られたポリマーの還元粘度は 0.73 dl/g (DMAc) であった。
- 15 ポリマー 5.0 g を DMAc 20 ml に溶かし、ガラス基板上に塗布した。イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で 280°C まで 4 時間で昇温し 280°C で 4 時間保持することにより DMAc の除去および熱架橋を行った。実施例 6 9 と同様にして膜の剥離およびプロトン交換を行った。この膜について各測定を行った結果を表 1 1 に示す。

20 (実施例 7 6)

- 200 ml 反応容器に BD SA 7.77 g (20.0 mmol)、DABP 4.25 g (20.0 mmol)、ピリジン 18.8 g および溶媒として DMAc 100 ml を仕込んだ。無水ベンゼントリメリット酸モノクロリド 8.00 g (38.0 mmol) および無水マレイン酸 0.39 g (4 mmol) を
- 25 DMAc 20 ml に溶かして滴下し、室温で 24 時間攪拌した。得られた反応液をセライト濾過した。濾液を全量が約 100 ml になるまで濃縮後、実施例 7 3 と同様にしてイミド化および熱架橋させたキャスト膜を作製し、プロトン

交換を行った。イオン伝導、メタール溶解性およびメタノール透過性の測定結果を表11に示す。

(実施例77)

窒素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた200mlの5つ口反応器に3,
5 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル二塩酸塩7.23g (25mmol)、ポリリン酸120gを入れ200℃で1時間攪拌した。4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸6.49g (24mmol)、4-アリル安息香酸0.32g (2mmol)を加え200℃で1時間攪拌した。反応溶液をイオン交換水2000ml中に排出し、析出したポリマーを水およびメタノールで洗浄した。160℃で4時間乾燥してポリマー粉7.91g (収率76%)を得た。

窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌装置を備えた100mlの5つ口反応器に得られたポリマー6.00gを仕込み濃硫酸40mlに溶かした。クロロスルホン酸5mlを滴下し、滴下後室温で6時間攪拌した。反応液を4
15 00mlのイオン交換水に投入し、析出したポリマーをイオン交換水で洗浄液が中性になるまで洗った。イナートオープンにて窒素雰囲気下100℃で6時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリベンゾオキサゾール6.01gを得た。得られたポリマーの還元粘度は0.68dl/g (DMAc)であった。得られたプロトン型スルホン化ポリベンゾオキサゾールを水酸化ナトリウムで処
20 理しNa塩型スルホン化ポリベンゾオキサゾールにした。

そのポリマー5.0gをDMAc18mlに溶かした溶液をガラス板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で150℃まで4時間で昇温し150℃で4時間保持することによりDMAcを除去した。さらに(vi)の方法で熱架橋させ、膜を剥離後(iv)の方法でプロトン交換した。得られた膜の
25 測定結果を表11に示す。

(実施例78)

酸素導入管、温度計及び攪拌装置を備えた300mlの5つ口反応器に2

5 -アリルフェノール6.71g (50mmol)、2,6-ジメチルフェノール6.11g (50mmol)、ニトロベンゼン170ml、ピリジン70ml、CuCl 1g、MgSO₄ 5g、を仕込み、30℃に保ちながら1時間反応させた。クロロホルム100mlを加えてセライト濾過し、濾液を塩酸酸性のメタノール1000ml中に排出した。析出したポリマーを塩酸酸性メタノールで洗浄し、100℃で4時間乾燥してポリマー粉11.22g (収率89%)を得た。

10 窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた500mlの5つ口反応器に、得られたポリマー6gおよびクロロホルム100gを仕込み、室温で攪拌しながら10重量%クロロスルホン酸クロロホルム溶液50gを滴下した。沈殿物を濾別し、ジクロロメタンで洗浄した。イナートオープンにて窒素雰囲気下100℃で6時間乾燥させてプロトン型スルホン化ポリフェニレンオキシド5.92gを得た。得られたプロトン型スルホン化ポリフェニレンオキシドを水酸化ナトリウムで処理しNa塩型スルホン化ポリフェニレンオキシドにした。

20 ポリマー5.0gをDMAc 18mlに溶かした溶液をガラス板上に塗布し、イナートオープンにて窒素雰囲気下常圧で150℃まで4時間で昇温し150℃で4時間保持することによりDMAcを除去した。さらに(vi)の方法で熱架橋させ、膜を剥離後(iv)の方法プロトン交換した。得られた膜の測定結果を表11に示す。

(実施例79)

25 DFBP-2S 8.45g (20mmol)、BisA 4.34g (19mmol)、3EP 0.24g (2mmol)および炭酸カリウム3.46g (25mmol)を用いて、他の条件は実施例69と同様にして重合および後処理を行った。ポリマー粉9.04g (収率68%)を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は0.62dl/g (DMSO)であった。

実施例69と同様にして、得られたポリマー粉末よりキャスト膜を作製し熱

架橋およびプロトン交換を行った。この熱架橋膜のイオン交換基当量は $320 \text{ g} \cdot \text{eq}^{-1}$ であった。また、メタノール溶解性を (viii) 記載の方法で測定したところ 28.5% であった。

(比較例 10)

- 5 B i s A の使用量を 4.57 g (20 mmol) とし、3 E P の使用を省略したほかは実施例 69 と同様にして、重縮合および後処理を行ってポリマー粉 8.25 g (収率 81%) を得た。実施例 69 と同様にしてキャスト膜を作成し、プロトン交換を行った。イオン伝導、メタノール溶解性およびメタノール透過性の測定結果を比較例 5、6、1 と併せて表 11 に示す。

表 1 1

実施例	イオン交換基当量 ($\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$)	膜厚 (μm)	90°Cにおける イオン伝導度 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	MeOH 溶解性 (wt %)	MeOH 透過性 ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)
69	490	52	0.20	6.1	4.1
70	420	48	0.28	11.5	7.1
71	490	51	0.19	7.2	4.3
72	510	51	0.19	3.4	3.8
73	460	46	0.08	7.6	5.3
74	470	45	0.09	5.6	4.9
75	290	51	0.05	8.4	7.8
76	330	53	0.08	8.2	7.4
77	470	46	0.11	7.5	6.2
78	410	48	0.10	5.4	8.5
比較例 10	420	51	0.27	38.7	溶解のため 測定不能
比較例 5	430	49	0.09	23.6	17.1
比較例 6	270	48	溶解のため 測定不能	58	溶解のため 測定不能
比較例 1	1100	50	0.13	0	11.7

実施例 69～78 は比較例 10、5、6 の非熱架橋型ポリマーに比べ、メタノール溶解性が小さい、即ち耐メタノール性が大きく向上していることは明らかである。また、比較例 1 のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同程度のオ

5 オーダーであるがメタノール透過性は低いことが分かる。

また、実施例 69～72 のポリエーテル系樹脂と実施例 73～77 のスルホン酸基含有光架橋性ポリイミド、ポリアミド、ポリアゾールを比較すると、イオン交換基当量が同程度の場合の光架橋性ポリエーテルの方がイオン伝導度が高く、本発明の燃料電池用プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂としてより好ま

10 しいことが分かる。

また、実施例 4 3 で作成した光架橋性スルホン化ポリエーテルケトン膜と実施例 7 9 で作成した熱架橋性スルホン化ポリエーテルケトン膜を比較すると、光架橋性スルホン化ポリエーテルケトン膜の方がメタノール溶解性が低く、本発明の燃料電池用プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂としてより好ましいこと

5 が分かる。

産業上の利用性

本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有する、新規なプロトン酸

5 基含有架橋性芳香族樹脂であって、架橋により、優れたイオン伝導性、耐熱性、耐水性、接着性、さらには低メタノール透過性を発現するもので、燃料電池用イオン伝導性高分子膜および結着剤として好適である。

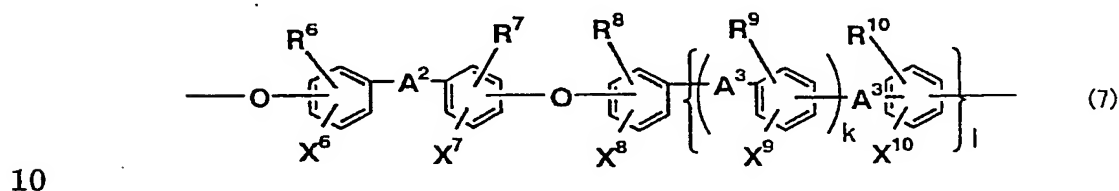
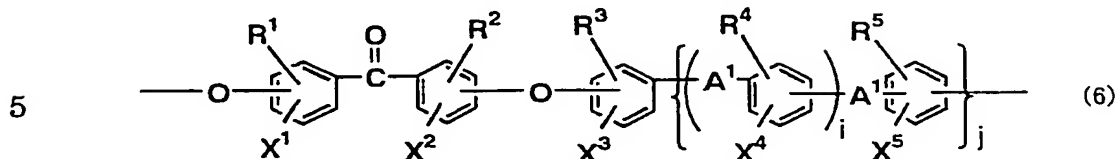
本発明により、イオン伝導性が高く、耐熱性、耐水性、接着性に優れた燃料電池用イオン伝導性高分子膜、結着剤、電極ならびに燃料電池が提供される。

- 10 本発明の高分子膜は、架橋により燃料への耐性（耐溶解性）が向上し、燃料の透過性が低下する。その結果、該高分子膜を用いた燃料電池は、燃料のクロスオーバー（燃料の負極から正極への透過）が抑制され、発電効率が向上でき、高い信頼性を得ることができる。

請求の範囲

1. 架橋基を有するプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂であって、架橋基が、
5 プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基であることを特徴とするプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。
2. 架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。
- 10 3. カルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基からなる架橋基、およびプロトン酸基を有し、光、熱および／または電子線により架橋できる請求の範囲第1項または2項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。
4. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、カルボニル基、芳香環に直接結
15 合した炭素原子数1～10のアルキル基およびプロトン酸基を有する、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールから選ばれる芳香族樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。
5. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、プロトン酸基と、直接結合した
20 炭素原子数1～10のアルキル基を有する芳香環を含む光架橋性ポリエーテルケトンであることを特徴とする請求の範囲第1項または2項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。
6. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、全繰り返し構造単位に対し、
下記式(6)で表される繰り返し構造単位 10～100モル%、
25 および下記式(7)で表される繰り返し構造単位 0～90モル%を含み、
 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)であり、
かつ $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基である芳香族ポリエーテルケ

トンであることを特徴とする、請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。



[式(6)および(7)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ独立して、 H または $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^{10}$ は、それぞれ独立して、 H またはプロトン酸基、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^3$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、 i 、 j 、 k および l は、それぞれ独立して、0または1を示し、式(6)および(7)の芳香環の水素原子は、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、プロトン酸基、 Cl 、 F または CF_3 に置換されていても良い。]

7. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、カルボニル基を有するカルボニル基含有樹脂、および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基を有するアルキル基含有樹脂からなり、該カルボニル基を有する樹脂および該アルキル基を有する樹脂の少なくとも一方がプロトン酸基を有することを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。

25 8. カルボニル基を有する樹脂およびアルキル基を有する樹脂が、それぞれ独立して、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールから選ばれる芳香族樹脂であること

を特徴とする、請求の範囲第7項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。

9. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、全繰り返し構造単位に対し、下記式(6)に示される繰り返し構造単位10～100モル%を含む樹脂20～80重量%、

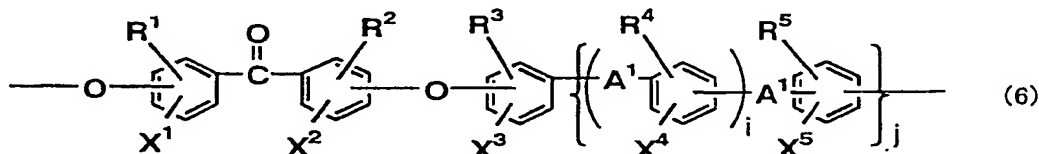
5 および、下記式(7)に示される繰り返し構造単位10～100モル%を含む樹脂20～80重量%を含んでなり、

$R^6 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、

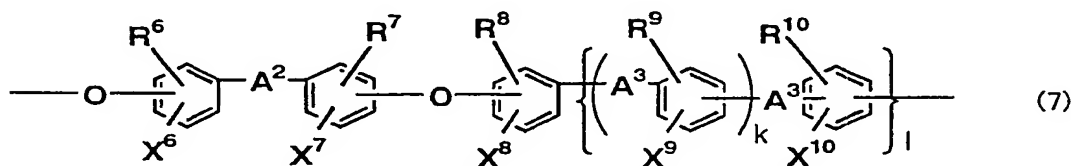
かつ、 $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基

であることを特徴とする、請求の範囲第7項に記載のプロトン酸基含有架橋性

10 芳香族樹脂。



15



20 [式(6)および(7)中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、Hまたは $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、 $X^1 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、 i 、 j 、 k および l は、それぞれ独立して、0または1を示し、式(6)および(7)の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m+1}$ (m は1～10の整数)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていても良い。]

25

10. 架橋基が炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合であることを特徴

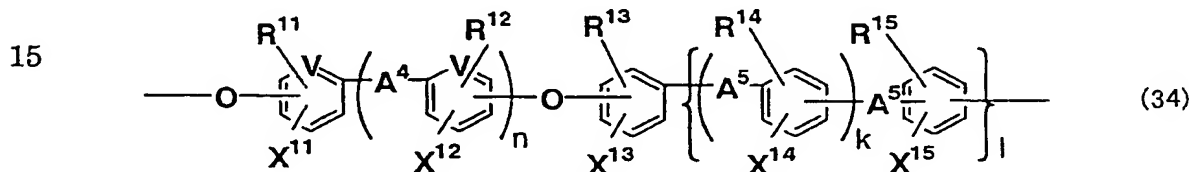
とする請求の範囲第1項に記載のプロトン酸基含有芳香族樹脂。

11. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、炭素炭素二重結合または炭素炭素三重結合を有する、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールから選ばれる芳香族樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第1項または10項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。

12. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、全繰り返し構造単位に対し、下記式(34)に示される繰り返し構造単位20～100モル%を含み、

$R^{11} \sim R^{15}$ の少なくとも1以上が $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$

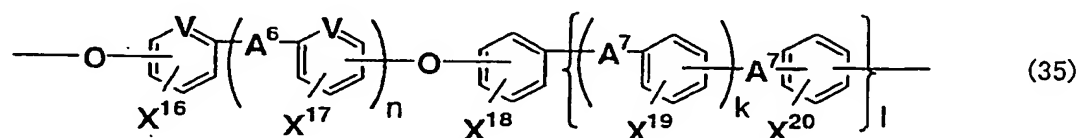
- 10 または $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ (m は0～10の整数、 R はHまたはフェニル基)であり、かつ、 $X^{11} \sim X^{15}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であることを特徴とする請求の範囲第1項または10項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。



- [式中、 $R^{11} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、H、 $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ または $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ (m は0～10の整数、 R はHまたはフェニル基)、 V はCH、C-CNまたはNを表し、 $X^{11} \sim X^{15}$ は、それぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基を表し、 A^4 および A^5 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 k 、 l 、 n は、それぞれ独立して、0または1を示し、式(34)中の芳香環の水素原子は、 $-C_mH_{2m}-CH=CH-R$ 、 $-C_mH_{2m}-C \equiv C-R$ (m は0～10の整数、 R はHまたはフェニル基)、プロトン酸基、Cl、Fまたは CF_3 に置換されていてもよい。]

13. プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、全繰り返し構造単位に対し、

下記式(35)に示される繰返し構造単位20～100モル%を含み、
 $X^{16} \sim X^{20}$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、かつその分子末端が
 $R^a-CH=CH-R^b$ または $R^a-C \equiv C-R^b$ (R^a はフェニレン基、 R^b
 はHまたはフェニル基を示す)であることを特徴とする請求の範囲第1項また
 5 は10項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。

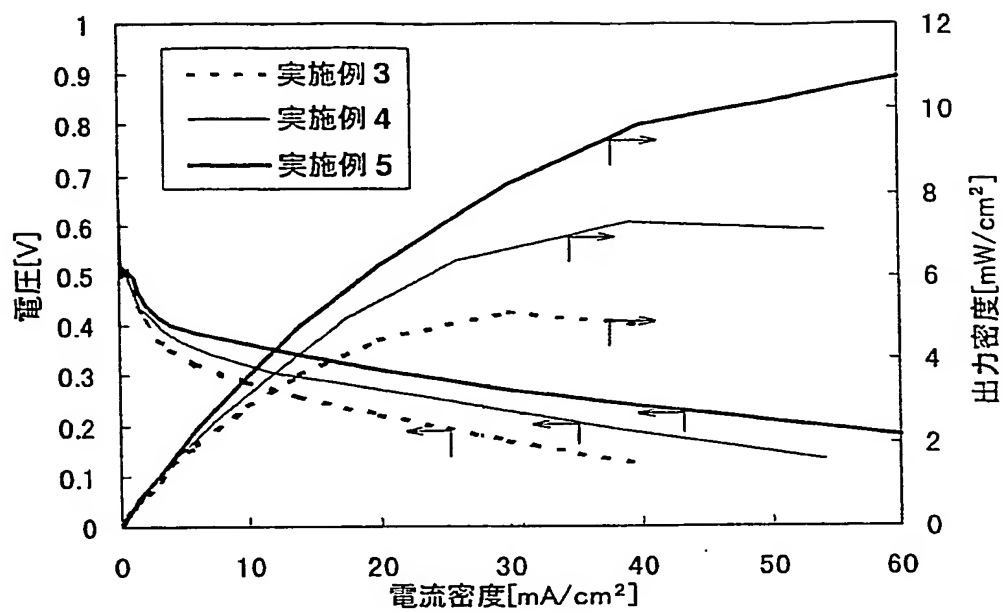


- 10 [式中、 $X^{16} \sim X^{20}$ はそれぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基、VはCH、
C-CNまたはNを表し、 A^6 および A^7 は、それぞれ独立して、直接結合、
-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-O-、-SO₂-また
は-CO-を表し、k, l, nは、それぞれ独立して、0または1を示し、式
(35)の芳香環の水素原子は、プロトン酸基、Cl、FまたはCF₃に置換
15 されているもよい。]
14. 前記プロトン酸基が、-C_nH_{2n}-SO₃Y (nは0~10の整数、
YはH, NaまたはKである)であることを特徴とする請求の範囲第1~13
項に記載のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂。
15. 請求の範囲第1~14項に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂を架橋
20 して得られる架橋物。
16. 請求の範囲第1~14項に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂を用い
て得られる高分子膜。
17. 請求の範囲第16項に記載の高分子膜を架橋して得られる燃料電池用
イオン伝導性高分子膜。
- 25 18. イオン交換基当量が1000 g/mol以下であり、かつメタノール
溶解性が15 wt %未満である請求の範囲第17項に記載の燃料電池用イオン
伝導性高分子膜。

19. 請求の範囲第1～14項に記載のプロトン酸基含有架橋性樹脂を含んでなる燃料電池用イオン伝導性結着剤。
20. 請求の範囲第19項に記載の結着剤と、電極材料とからなることを特徴とする電極形成用組成物。
- 5 21. 請求の範囲第19項または20項に記載の結着剤および／または電極形成用組成物を用いて得られる電極。
22. 請求の範囲第16～21項のいずれかに記載の高分子膜、結着剤、電極形成用組成物、電極を用いて得られる燃料電池。

2/2

第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G65/40, C08G69/48, C08G73/10, C08J5/22, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G65/40-65/42, C08G69/48-65/50, C08G73/10-73/16,
C08J5/22, H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-502245 A (Hoechst AG.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims & WO 96/29359 A	1-9, 14, 16-22
X	WO 00/15691 A (VICTREX MANUFACTURING LTD.), 23 March, 2000 (23.03.00), Claims; page 4, line 2 to page 5, line 4; page 5, line 30 to page 6, line 5 & JP 2002-524631 A Claims; Par. Nos. [0007], [0011]	1-9, 14-22
X	WO 01/25312 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE), 12 April, 2001 (12.04.01), Claims & FR 2799198 A	1-4, 14, 16-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2003 (10.01.03)Date of mailing of the international search report
28 January, 2003 (28.01.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001-20082 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE), 06 September, 2001 (06.09.01), Claims & JP 2000-510511 A Claims	1-4, 14, 16-22
E,X	JP 2002-358978 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims (Family: none)	1-4, 14, 16-22
E,X	JP 2002-367627 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 December, 2002 (20.12.02), Claims (Family: none)	1-4, 14, 16-22
P,X	JP 2002-121281 A (Kaneka Corp.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims (Family: none)	1-4, 14, 16-22
P,X	JP 2002-105199 A (Kaneka Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims (Family: none)	1-4, 14, 16-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 65/40、C08G 69/48、C08G 73/10、C08J 5/22、
H01M 8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 65/40-65/42、C08G 69/48-65/50、
C08G 73/10-73/16、C08J 5/22、H01M 8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-502245 A (ヘキスト・アクチングゼルシャ フト) 1999. 02. 23 特許請求の範囲 & WO 96/ 29359 A	1-9、14、 16-22
X	WO 00/15691 A (VICTREX MANUFACT URING LIMITED) 2000. 03. 23 clai m、第4頁第2行~第5頁第4行、第5頁第30行~第6頁第5行 & JP 2002-524631 A 特許請求の範囲、【0 007】、【0011】	1-9、14-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 01. 03

国際調査報告の発送日

28.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/25312 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 2001. 04. 12 特許請求の範囲 & FR 2799198 A	1-4、14、16-22
X	US 2001-20082 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 2001. 09. 06 特許請求の範囲 & JP 2000-510511 A 特許請求の範囲	1-4、14、16-22
EX	JP 2002-358978 A (住友電気工業株式会社) 2002. 12. 13 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4、14、16-22
EX	JP 2002-367627 A (住友電気工業株式会社) 2002. 12. 20 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4、14、16-22
PX	JP 2002-121281 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 04. 23 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4、14、16-22
PX	JP 2002-105199 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 04. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4、14、16-22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.